

N^o D'ORDRE :

66

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SUNG Wouseng

Docteur en médecine.

1^{re} THÈSE. — ACTION DE L'ACÉTYLÈNE SUR LES CÉTONES SODÉES.
ISOMÉRISATION DES DIALCOYLVINYLCARBINOLS EN
ALCOOLS $\beta\beta$ DIALCOYLALLYLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. V. GRIGNARD..... *Président.*

G. THOVERT..... } *Examineurs.*
R. LOCQUIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SUNG Wouseng

Docteur en médecine.

1^{re} THÈSE. — ACTION DE L'ACÉTYLÈNE SUR LES CÉTONES SODÉES.
ISOMÉRISATION DES DIALCOYLVINYLCARBINOLS EN
ALCOOLS $\beta\beta$ DIALCOYLLALLYLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. V. GRIGNARD.....	<i>Président.</i>
G. THOVERT.....	} <i>Examineurs.</i>
R. LOCQUIN.....	



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, ✱ O., ☉ I., ✕, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, ✱, ☉ I., ✕.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, ☉ I. — R. DUBOIS, ✱, ☉ I., ✕. — VIGNON, ✱, ☉ I.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, ✱, ☉ I., Membre de l'Institut, Professeur de *Physique*.

GÉRARD, ✱ O., ☉ I., ✕, Professeur de *Botanique*.

DEPÉRET, ✱ O., ☉ I., ✕, Membre de l'Institut, Professeur de *Géologie*.

KÖHLER, ✱, ☉ I., ✕, Professeur de *Zoologie*.

OFFRET, ✱, ☉ I., ✕, Professeur de *Minéralogie théorique et appliquée*.

LE VAVASSEUR, ☉ I., Professeur de *Calcul différentiel et intégral*.

DULAC, ✱, ☉ I., Professeur de *Mathématiques pures*.

MASCART, ☉ I., ✕, *Astronomie physique*.

GRIGNARD, ✱ O., ☉ I., ✕, Correspondant de l'Institut, Professeur de *Chimie organique*.

SIRE, ☉ A., *Mécanique rationnelle et appliquée*.

COUVREUR, ☉ I., Professeur de *Physiologie générale et comparée*.

MEUNIER, ✱, O. I., Professeur de *Chimie industrielle*.

COUTURIER, ☉ I., ✕, Professeur de *Chimie appliquée*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. VAUTIER, ☉ I., *Physique*.

RIGOLLOT, ✱, ☉ I., *Physique industrielle*.

VANEY, ☉ I., *Zoologie*.

THOVERT, ✱, ☉ I., ✕, *Physique*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, ☉ I., *Botanique*.

LOCQUIN, ☉ I., *Chimie générale*.

JOB, *Chimie physique*.

RICHE, ☉ I., *Géologie*.

X..., *Astronomie*.

BONNET, ☉ I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.

ROMAN (F.), ☉ I., *Géologie agricole*.

CHIFFLOT, ☉ I., ✕, *Botanique*.

MAYET, ✱, ☉ I., *Anthropologie*.

GUILLIERMOND, ☉ I., *Botanique agricole*.

PELOSSE, ☉ A., *Sériciculture*.

CLÉMENT, ☉ I., ✕, *Physiologie*.

DONCIEUX, ☉ O. I., *P. C. N. S.*

SEYEWETZ, ✱, O. I., *Matières colorantes*.

Secrétaire

M. CLÈRE, ☉ I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences
de Lyon,
Correspondant de l'Institut,
Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de profond respect et
de vive reconnaissance.*

A MONSIEUR RENÉ LOCQUIN

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences
de Lyon.

*Hommage de profonde reconnaissance et
de respectueuse sympathie.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MON ONCLE SUNG HAN-CHANG

Président de la Chambre de Commerce de Shang-Haï.

Témoignage d'affection et de gratitude.

PREMIÈRE THÈSE

ACTION DE L'ACÉTYLÈNE SUR LES CÉTONES SODÉES

ISOMÉRIISATION DES DIALCOYLVINYLCARBINOLS EN ALCOOLS $\beta\beta$ DIALCOYLALLYLIQUES

INTRODUCTION

La constitution chimique du *l*-linéol, alcool en $C^{10}H^{18}O$ existant dans certaines essences principalement dans l'essence de linaloë et dans celle du bois de licari canali, a soulevé de nombreuses controverses.

En effet, cet alcool possède de singulières propriétés.

Par exemple, et c'est là une constatation faite pour la première fois par le Professeur Barbier ⁽¹⁾, sous l'influence de l'anhydride acétique à 120°-140°, il fournit (à côté d'une proportion variable d'hydrocarbures qui prennent naissance) un éther acétique dont par saponification on régénère un alcool isomère du corps initial mais se différenciant nettement de ce dernier par son poids spécifique plus grand, son point d'ébullition plus élevé, son pouvoir rotatoire inverse et sa très nette odeur de roses. Pour rappeler à la fois son origine et son odeur, Barbier baptisa « licarhodol » ce prétendu nouvel alcool.

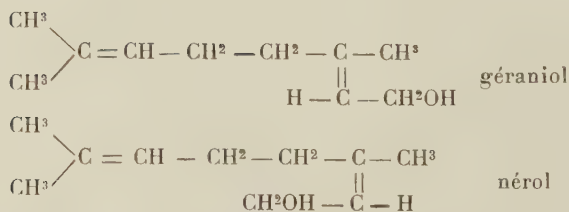
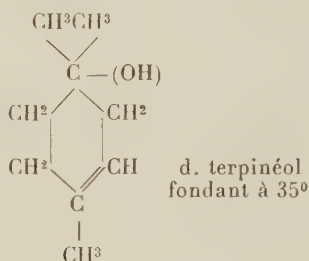
Par la suite, Bouchardat ⁽²⁾, Bertram et Gildemeister ⁽³⁾,

(1) Ph. BARBIER, *C. R.* (1893), t. CXVI, p. 1200 ; *Bull. Soc. Chim.* (3), t. IX, p. 810 et p. 1005.

(2) BOUCHARDAT, *C. R.* (1893), t. CXVI, p. 1253.

(3) BERTRAM et GILDEMEISTER, *Journ. f. prakt. Ch.* (1894), t. XLIX, p. 192 et 1896, t. LIII, p. 225.

Stéphan⁽¹⁾, A. Hesse⁽²⁾, Soden et Zeitschel⁽³⁾, Soden et Treff, Forster et Cardwell⁽⁴⁾, confirmant la constatation de Barbier la précisèrent en montrant que non seulement l'anhydride acétique mais aussi d'autres agents acides comme l'acide acétique, l'acide formique, l'acide sulfurique étendu, le chlorure de thionyle en présence de pyridine, etc., et même l'eau surchauffée, provoquent l'isomérisation du linalol et que le licarhodol de Barbier était un mélange d'une faible quantité d'un alcool cyclique fondant à 35°, le d-terpinéol, englobée dans une masse plus importante de deux alcools primaires acycliques qu'on regarde habituellement comme deux stéréoisomères: le géraniol et le nérol.



En un mot, à côté et en dehors des hydrocarbures et d'une faible quantité de d-terpinéol ou de ses dérivés, le *l*-linalol, sous l'action des agents acides, se transforme en éthers du

(1) STÉPHAN, *Journ. f. prakt. Ch.* (1898), t. LVIII, p. 111.

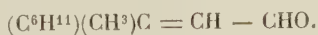
(2) HESS, *Journ. f. prakt. Ch.* (1902), t. LXVI, p. 502.

(3) SODEN et ZEITSCHSEL, *Ber.* (1903), t. XXXVI, p. 265; SODEN et TREFF, *Ber.* (1906), t. XXXIX, p. 906; ZEITSCHSEL, *Ber.* (1906), t. XXXIX, p. 1780.

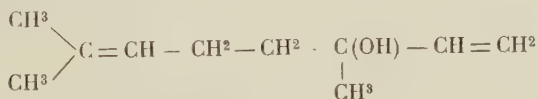
(4) FORSTER et CARDWELL, *Chem. Soc.* (1913), t. CIII, p. 1338.

géraniol ou du nérol, alcools indubitablement primaires.

D'un autre côté, il est connu depuis longtemps^(1, 2 et 3) également que sous l'action du mélange chromo-sulfurique le *l*-linalol donne le mélange des deux citrals *a* et *b* (ou géraniol et néral) que, jusqu'à présent, on s'accorde à regarder comme les aldéhydes stéréoisomères correspondants respectivement au géraniol et au nérol et représentables par la même formule plane :



Des phénomènes de ce genre pouvaient faire supposer que le géraniol et le linalol étaient l'un et l'autre des alcools primaires. Mais, dès l'année 1892, Tiemann⁽⁴⁾ et ses collaborateurs attribuèrent au linalol la formule



qui en fait un alcool tertiaire vinylé, opinion partagée ultérieurement par Zeitschel⁽⁵⁾, Roure-Bertrand⁽⁶⁾, etc. Plus tard, Enklaar⁽⁷⁾, Ph. Barbier et R. Locquin⁽⁸⁾, utilisant toutes les ressources des procédés modernes d'investigation, confirmèrent cette manière de voir à laquelle il ne manquait plus que la consécration par voie de synthèse, consécration qui fut apportée depuis par Ruzicka et Fornasir⁽⁹⁾.

La formule donnée par Tiemann au linalol étant admise, l'isomérisation de cet alcool en géraniol et en nérol sous l'influence des agents acides ou de l'eau surchauffée d'une

(1) BERTRAM et WALBAUM, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1892, t. XLV, p. 599.

(2) SEMMLER, *Ber.* (1890), t. XXIII, p. 2966.

(3) ZEITSCHSEL, *Ber.*, 1906, t. XXXIX, p. 1783.

(4) TIEMANN et SEMMLER, *Ber.*, t. XXV, p. 1183; t. XXVI, p. 2711; t. XXVIII, p. 2130; t. XXXI, p. 832 et p. 2992, et *Bull. Soc. chim.* 1898.

(5) ZEITSCHSEL, *loc. cit.*

(6) ROURE BERTRAND, *C.*, 1907, p. 464.

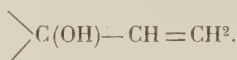
(7) ENKLAAR, *Rec. des trav. des P. B.* (1908), t. XXVII, p. 411.

(8) PH. BARBIER et R. LOCQUIN, *Ann. chim.* (9), 1914 t. II, p. 389.

(9) RUZICKA et FORNASIR, *Helv. chim.* (1919), t. II, p. 182.

part et sa transformation en géraniol et néral par oxydation sulfo-chronique d'autre part constituent des phénomènes extrêmement curieux car ils représentent un cas de passage d'une fonction alcoolique tertiaire à une fonction alcoolique primaire et ultérieurement à une fonction aldéhydique, sans que la condensation en carbone ait été modifiée.

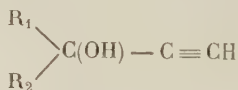
Nous ne connaissons pas d'autres exemples de ce genre et il paraissait intéressant d'établir si c'était là des propriétés particulières, spéciales au linalol en raison de son caractère terpénique ou si, au contraire, elles se retrouvaient dans tous les composés présentant le même enchaînement terminal



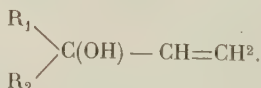
Jusqu'à présent, une étude de ce genre n'a pu être entreprise faute de matières premières.

En effet, si l'on peut imaginer différentes voies pour arriver à la synthèse et à la préparation de composés présentant cet enchaînement terminal, elles apparaissent comme assez compliquées et n'offrent que peu d'espoir d'atteindre le but désiré. Aussi ne s'y est-on jamais engagé.

Au contraire, rien ne s'opposait à ce qu'on réalisât l'obtention des corps en question en généralisant d'une manière judicieuse la méthode qu'avaient employé Ruzicka et Fornasir⁽¹⁾ pour effectuer la synthèse du linalol, méthode qui consiste à préparer d'abord les dialcoyléthynylcarbinols



et à les hydrogéner ensuite partiellement de façon à obtenir les dialcoylvinylcarbinols du type



(1) RUZICKA FORNASIR, *loc. cit.*

Disposant de la matière première nécessaire, il n'y avait plus ensuite qu'à comparer la façon dont se comportent ces dialcoylvinylcarbinols à la façon dont se comporte le linalol vis-à-vis des agents acides et vis-à-vis du mélange chromique pour savoir à quoi s'en tenir sur cette question.

C'est cette étude que M. René Locquin, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, m'a chargé d'entreprendre sous sa direction et son contrôle constants, s'efforçant toujours de me pénétrer des méthodes de recherches précises et rigoureuses. Je lui exprime ici ma vive reconnaissance et mes remerciements les plus sincères.

Je tiens également à adresser le témoignage de ma profonde gratitude à M. le Professeur V. Grignard, correspondant de l'Institut, qui, avec sa bienveillance habituelle, m'a reçu dans ses laboratoires de recherches, m'a prodigué les encouragements et a mis à ma disposition -- les faisant même établir spécialement parfois -- tous les appareils et instruments dont j'ai pu avoir besoin.

L'exposé de ce travail comprend trois parties essentielles :

Dans la première partie, nous passerons en revue le côté historique de la condensation des cétones avec l'acétylène et nous décrirons le mode opératoire que nous avons adopté pour préparer les dialcoyléthinylicarbinols.

Dans la deuxième partie, nous étudierons les diverses méthodes d'hydrogénation utilisées pour transformer les dialcoyléthinylicarbinols en alcools éthyléniques tertiaires correspondants (dialcoylvinylcarbinols).

Dans la troisième partie, nous aborderons l'isomérisation des dialcoylvinylcarbinols en alcools $\beta\beta$ --dialcoylallyliques primaires et nous décrirons dans un chapitre spécial, le résultat de l'oxydation des dialcoylvinylcarbinols tertiaires.

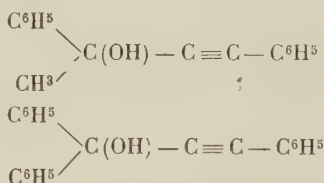
Enfin, dans la conclusion, nous passerons en revue les faits acquis.

PREMIÈRE PARTIE

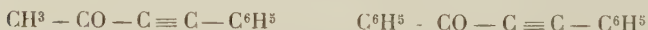
CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

En 1899, J. V. Nef ⁽¹⁾, de Chicago, découvrit que le phénylacétylène sodé constitue un corps comparable au zinc-éthyle par sa tendance à se fixer sur le groupement — CO — des aldéhydes, des cétones, des éthers-sels, des chlorures et anhydrides d'acides. En faisant réagir le phénylacétylène sodé sur l'acétophénone et sur la benzophénone, il obtint en effet deux alcools acétyléniques de formule :



L'action du chlorure d'acétyle et de benzoyle sur le même carbure sodé lui fournit respectivement des cétones acétyléniques



et avec le chlorocarbonate d'éthyle, il obtint le phénylpropionate d'éthyle :



Presque vers la même époque, M. Moureu ⁽²⁾ et ses élèves étudiaient la condensation des dérivés sodés de certains carbures acétyléniques (entre autres le phénylacétylène et

⁽¹⁾ J. V. NEF, *Lieb. Ann.*, t. CCCVIII, p. 264 (1899).

⁽²⁾ MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 3 (1900) ; t. XXV, p. 302 (1901) et t. XXVII, p. 374 (1902).

l'œnanthylidène sodés), avec les aldéhydes, les cétones les chlorures et anhydrides d'acides, l'anhydride sulfureux, etc.

Ainsi, avec la formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde et le benzaldéhyde, Moureu et Desmots ⁽¹⁾ obtinrent des alcools acétyléniques :



réaction qui fut appliquée à préparer ultérieurement d'autres alcools de ce genre ⁽²⁾.

En mettant en jeu les chlorures et anhydrides d'acides, Moureu et Delange ⁽²⁾ obtinrent des cétones acétyléniques. Ils préparèrent des aldéhydes acétyléniques avec des éthers formiques. Enfin, au moyen des éthers-sels, ils produisirent des cétones acétyléniques et des éthers β -cétoniques, par suite d'une réaction dans laquelle le carbure sodé n'intervient plus qu'à titre d'agent de condensation.

Il est clair que le champ des investigations aurait été beaucoup plus grand si, au lieu de partir des dérivés sodés des homologues de l'acétylène, on avait pu partir du dérivé monosodé de l'acétylène lui-même.

Malheureusement l'acétylène, possédant deux atomes d'hydrogène d'égale valeur a tendance à réagir par ses deux extrémités ce qui diminue considérablement l'intérêt de la question.

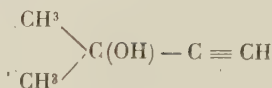
La première mention d'une tentative dans cet ordre d'idées figure dans l'extrait d'un brevet allemand ⁽³⁾ où il est spécifié, qu'en présence de solvants indifférents comme l'éther anhydre, les dérivés mono et disodés de l'acétylène réagissent sur les cétones pour conduire finalement aux alcools acétyléniques tertiaires correspondants parmi lesquels furent préparés de cette manière :

⁽¹⁾ MOUREU et DESMOTS, *C. R.*, t. CXXXII, p. 1224 (1901); t. CXXXIV, p. 355 (1902); *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 360 (1902).

⁽²⁾ MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 151 (1905).

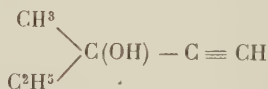
⁽³⁾ Farbenfab. von Baeyer, brevet allem. n° 285. 770, C. t. II, 1915, p. 508.

Le 3-méthylbutinol



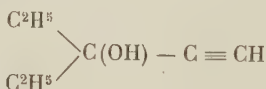
à partir de l'acétone ordinaire.

Le 3-éthylbutinol



à partir de la méthyléthylcétone.

Le 3-éthylpentinol



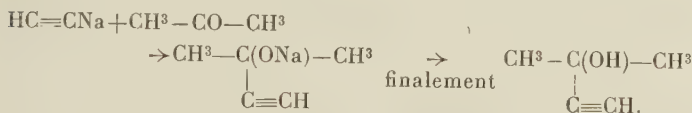
à partir de la diéthylcétone.

Mais le premier exposé d'expériences faites systématiquement n'a été publié qu'en 1918 par Hess et Munderloh (¹). Ces auteurs ayant préparé de l'acétylène monosodé par le procédé Moissan (action de l'acétylène sur une solution de sodium dans de l'ammoniaque liquéfié) firent réagir à basse température ce dérivé sodé sur l'acétone ordinaire, la formaldéhyde, l'acétaldéhyde et la benzaldéhyde dans le but de rechercher si l'acétylène monosodé présente vis-à-vis du groupement — CO — la même capacité réactionnelle que le dérivé sodé des carbures substitués tels que le phénylacétylène ou l'œnanthylidène.

Avec l'acétone ordinaire, le carbure sodé pulvérisé fut ajouté par petites portions dans l'acétone refroidie à — 12° ou — 15°. La réaction, extrêmement énergique, élève la température jusqu'à + 5° et s'accompagne d'un important dégagement d'acétylène (60 o/o de la quantité mise en jeu). Aussi, à côté des divers produits de condensation de l'acé-

(¹) HESS et MUNDERLOH, *Ber.*, 1918, t. LI, p. 377.

tone sur elle-même (aldol de Heintz, oxyde de mésityle, isophorone, etc...) n'obtient-on qu'une très faible quantité (1 o/o de la théorie environ) du 3-méthylbutinol attendu qui devait prendre naissance selon l'équation :



Avec l'acétaldéhyde anhydre⁽¹⁾ (20 à 25 gr.) l'opération fut conduite à peu près de la même manière et ne fournit que 1 g. 4 de butine-2-ol.



Avec la formaldéhyde il fut impossible d'isoler une quantité appréciable d'un produit défini. Enfin, avec la benzaldéhyde en solution étherée, on n'obtient que du benzoate de benzyle résultant vraisemblablement de l'action de la soude sur la benzaldéhyde conformément à une observation faite par Kohn et Trantom⁽¹⁾ et qu'on peut schématiser ainsi :



De ces divers essais, Hess et Munderloh⁽²⁾ conclurent que, contrairement aux dérivés sodés des carbures acétyléniques substitués, l'acétylène monosodé ne possède que d'une façon très irrégulière la propriété de donner des alcools par condensation avec les aldéhydes ou les cétones. Il a plutôt tendance à donner lieu à la formation des combinaisons sodées des cétones ou des aldéhydes qui réagissent alors sur elles-mêmes en donnant des produits de condensation et de polymérisation tandis que l'acétylène, mis en liberté, échappe à la réaction.

Etant donné l'irrégularité de l'action de l'acétylène monosodé sur les cétones ou les aldéhydes, il y avait lieu de cher-

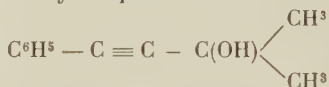
(1) KOHN et TRANTOM, *Soc.*, t. LXXV, p. 1155.

(2) HESS et MUNDERLOH, *loc. cit.*

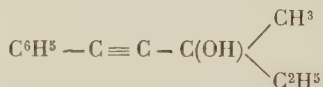
cher à tourner la difficulté en s'inspirant des expériences faites longtemps auparavant par Faworsky ⁽¹⁾.

Ce savant russe, aidé par différents collaborateurs, avait en effet signalé qu'en soumettant à l'action de la potasse en poudre un mélange de phénylacétylène et de diverses cétones, on obtenait, quelquefois avec un rendement théorique, les alcools acétyléniques tertiaires correspondants.

C'est ainsi que furent obtenus : avec l'acétone ordinaire, l'alcool tertiaire acétylénique



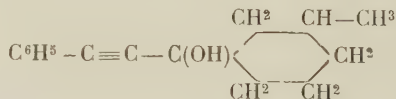
(rendement 40 o/o de la théorie). Avec la méthyléthylcétone, l'alcool



(rendement 10 o/o). Avec la méthylisopropylcétone, l'alcool

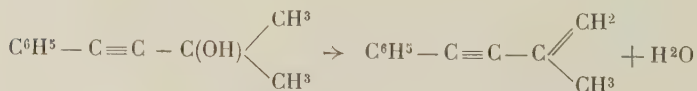


(rendement 60 à 65 o/o) et enfin avec la β -méthylcyclohexanone, l'alcool



(rendement 95 o/o).

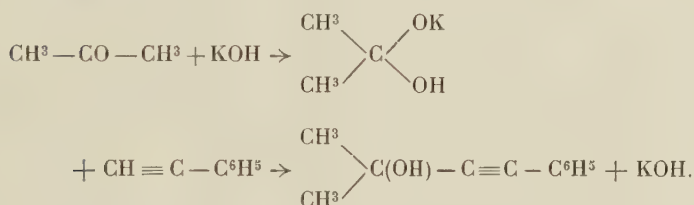
Les mêmes auteurs constatèrent en outre que l'acide sulfurique étendu bouillant déshydrate tous ces alcools acétyléniques tertiaires en fournissant les carbures correspondants à la fois éthyléniques et acétyléniques



(1) FAWORSKY, *J. Soc. chim. et phys. russe*, 1900, t. XXXII, p. 852.

tandis que les alcalis étendus et chauds les dédoublent en phénylacétylène et cétones — ce qui est en somme la réaction inverse de leur formation ⁽¹⁾.

Pour rendre compte de la formation d'alcools acétyléniques dans les conditions précitées, Faworsky émit l'opinion qu'il se produisait intermédiairement un dérivé potassique de la cétone, lequel réagissait ensuite sur le carbure acétylénique. Il représentait de la manière suivante la succession des transformations ⁽²⁾ :



S'il en était bien ainsi, on pouvait dès lors se demander si en préparant d'abord le dérivé sodé des cétones — par exemple au moyen de l'amidure de sodium en milieu étheré ou benzénique comme le fit M. Haller ⁽³⁾ dans ses travaux sur l'alcoylation des cétones — et en faisant agir ensuite sur ce dérivé métallique l'acétylène lui-même, on n'obtiendrait pas de meilleurs résultats qu'en partant des cétones et de l'acétylène monosodé, corps difficile à préparer et qui, on devait le savoir plus tard par les recherches de Hess et Munderloh, se comporte si capricieusement et si irrégulièrement.

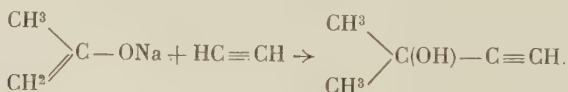
⁽¹⁾ Un pareil dédoublement n'a pas été constaté avec les alcools acétyléniques primaires et secondaires (MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII (1905), p. 156.

⁽²⁾ Cette réaction est jusqu'à un certain point comparable à celle à laquelle donne lieu la potasse en poudre sur un mélange de chloroforme et d'acétone :

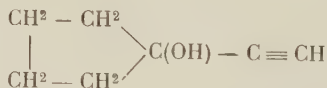


⁽³⁾ HALLER, *C. R.*, t. CL, p. 582, voir aussi t. CXL, CXLVIII, CXLIX.

Cette question, la Farbenfabrik von Baeyer et Co ⁽¹⁾ se l'est posée et dès 1913 elle prenait un brevet d'après lequel, par action de l'amidure de sodium sur l'acétone ordinaire en milieu étheré à basse température, on obtient, à côté des différents produits de condensation de l'acétone sur elle-même (aldol de Heintz, isophorone, etc.), le véritable dérivé sodé de cette cétone lequel est soluble dans l'éther, bien cristallisé et capable de s'unir à l'acétylène pour donner finalement, après décomposition par l'eau et neutralisation par les acides, le 3-méthylbutinol préparé depuis de la même manière par Scheibler et A. Fischer ⁽²⁾.



Dans une note additionnelle publiée quelques années plus tard, la firme Baeyer ⁽³⁾ étendit la même réaction aux dérivés sodés de la méthyléthylcétone, de la diéthylcétone et de la cyclopentanone, ce qui la conduisit respectivement à l'obtention du 3-méthylpentinol, du 3-éthylpentinol déjà mentionnés et à celle du composé



Entre temps, dans une série d'additions au brevet principal, elle crut devoir signaler comme constituant un « perfectionnement technique » le fait de faire agir l'acétylène sur l'acétone en milieu étheré en présence de sodium pulvérisé ou de NH^2Na . Le dérivé sodé de l'acétone réagit alors à l'état naissant sur l'acétylène et il en résulte, en même temps qu'une simplification du mode opératoire une amélioration du rendement en 3-méthylbutinol par suite de la formation

⁽¹⁾ Farbenfab. von Baeyer, brevet allem. n° 280.226, Cl. 1914, t. II, p. 1370.

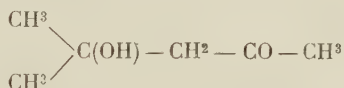
⁽²⁾ SCHEIBLER et FISCHER, *Ber.*, 16 septembre 1922, p. 2903.

⁽³⁾ Farbenfab. von Baeyer, brevet allem. n° 284.764 et n° 286.920.

moins abondante des produits de condensation de l'acétone sur elle-même — formation qu'on n'évite d'ailleurs jamais complètement.

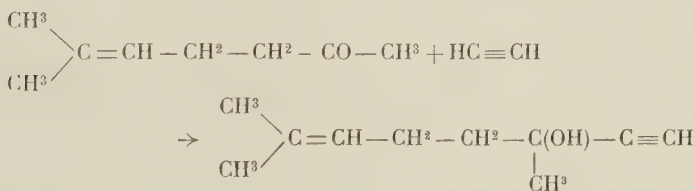
Enfin, la même firme fit remarquer que les dérivés potassiques des cétones se comportent comme les dérivés sodiques et qu'on peut aussi effectuer l'union de l'acétylène avec les cétones en prenant comme agent de condensation les alcoolates alcalins (par exemple l'éthylate de Na) — ce qui se rapproche singulièrement du procédé de Faworsky.

Hantée par l'espoir d'arriver ultérieurement à l'isoprène, puis au caoutchouc artificiel, la Farbenfabrik von Baeyer se contenta d'appliquer les mêmes réactions à la diacétone-alcool ou aldol de Heintz



et à la triacétone-alcool qui conduisent d'ailleurs au 3-méthylbutinol comme l'acétone ordinaire. Elle ne généralisa pas davantage les procédés qu'elle avait fait breveter.

En 1919, Ruzicka et Fornasir ⁽¹⁾ y firent appel afin d'obtenir le déhydrolinalol à partir de la méthylhepténone naturelle :



Pour la préparation de ce déhydrolinalol, qui devait les conduire à la synthèse du linalol, ces savants utilisèrent le mode opératoire considéré comme « perfectionné » qui consiste à faire agir l'acétylène sur le dérivé sodé naissant de la cétone mise en jeu. Pour cela ils dissolvaient la méthylhep-

(1) RUZICKA et FORNASIR, *loc cit.*

ténone dans 5 fois son poids d'éther anhydre et ajoutaient, par petites portions, cette solution sur de l'amidure de Na finement pulvérisé en suspension dans de l'éther anhydre (bien agité et bien refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant) en même temps qu'ils faisaient passer dans le tout, pendant au moins 24 heures, un lent courant d'acétylène purifié. Enfin, ils traitaient par de l'eau glacée, neutralisaient, extrayaient à l'éther et distillaient. Ils obtenaient ainsi, disent-ils, le déhydrolinalol avec un rendement de 80 o/o.

CHAPITRE II

Préparation des dialcoyléthynylcarbinols.

Pour nous procurer les dialcoyléthynylcarbinols dont nous avons besoin en vue de nos recherches ultérieures, nous avons répété les expériences de nos devanciers.

Influencés, comme l'avaient été MM. Ruzicka et Fornasir ⁽¹⁾, par le soi-disant perfectionnement technique mentionné par la Farbenfabrik von Baeyer ⁽²⁾, nous avons en particulier utilisé le procédé qui consiste à dissoudre la cétone choisie dans l'éther anhydre et à faire passer dans cette solution entourée d'un mélange réfrigérant un lent courant d'acétylène tandis qu'on ajoute par petites portions la quantité calculée d'amidure de Na finement pulvérisé.

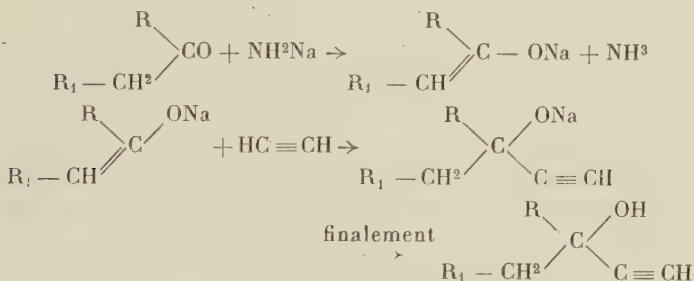
Cette façon d'opérer, recommandable avec les cétones qui réagissent immédiatement ou trop énergiquement sur l'amidure, a l'inconvénient d'être très laborieuse et cesse d'être avantageuse dès qu'on s'adresse à des cétones réagissant faiblement sur l'amidure. La plus grande partie du gaz acétylène s'échappe en effet avec le gaz ammoniac qui se dégage et en raison du manque d'homogénéité de la masse l'opération est extrêmement lente; il faut des semaines pour obtenir une quantité appréciable de produit.

(1) Ruzicka et Fornasir, *loc. cit.*

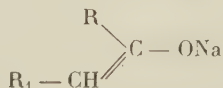
(2) Farbenfabrik von Baeyer, *loc. cit.*

Aussi avons-nous tenté de revenir au procédé dont le principe théorique est logique et qui consiste à préparer d'abord le dérivé sodé des cétones et à faire agir ensuite sur lui le gaz acétylène. Mais on sait que l'obtention de ce dérivé sodé n'est pas toujours réalisable dans de bonnes conditions ; elle se complique souvent, en effet, de réactions secondaires, entre autres de la condensation de la cétone sur elle-même sous l'influence des agents alcalins. Aussi, avec les méthylcétones qui sont en général très sensibles à l'action des alcalis, le mode opératoire doit-il être légèrement modifié et les rendements sont toujours moins satisfaisants que dans les autres cas.

Après de multiples essais, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante qui permet de transformer, en une seule journée et avec un seul appareil de laboratoire, une molécule-gramme d'une cétone donnée en l'alcool acétylénique correspondant formé conformément aux équations :



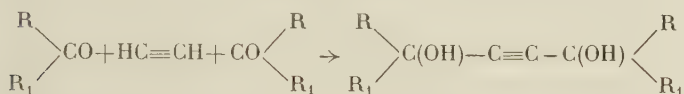
1. Lorsqu'il s'agit de cétones non condensables sur elles-mêmes sous l'influence des agents alcalins (comme c'est le cas de la diéthylcétone, de la dipropylcétone ou butyrone, de la pinacolone, etc..., qui, conformément aux observations de M. Haller (1), donnent aisément et régulièrement un dérivé sodé :



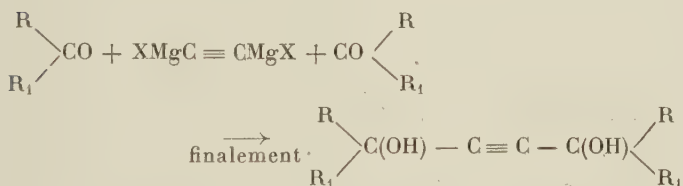
(1) HALLER, *loc. cit.*

sous l'action de NH^2Na en milieu étheré ou benzénique), on dissout une molécule-gramme de la cétone en question dans trois ou cinq fois son poids d'éther anhydre placé dans un ballon d'environ 2 litres de capacité surmonté d'un puissant réfrigérant à reflux et reposant sur un bain-marie. Puis, en chauffant doucement, on ajoute par petites portions une molécule-gramme (39 g.) d'amidure de sodium bien propre et pulvérisé aussi finement que possible sous une couche d'éther anhydre. L'ammoniaque qui se dégage est envoyé à l'extérieur du laboratoire. Lorsque le dégagement gazeux a cessé — ce qui a lieu généralement au bout de 3 à 5 heures — on transvase la bouillie plus ou moins fluide dans une bouteille de 2 litres qu'on place verticalement dans une boîte contenant de la glace et le tout est fixé sur une machine à secousses. Le contenu de la bouteille est alors mis en relation avec un gazomètre fournissant, sous une pression de 5 à 6 mètres d'eau, de l'acétylène purifié par passage sur des colonnes de potasse caustique solide et dans des solutions d'azotate de cuivre. Dès que la machine à secousse est mise en marche, l'absorption de l'acétylène se produit avec une grande rapidité. On peut fixer jusqu'à 12 à 15 litres de ce gaz par heure. Lorsque la quantité théorique de gaz a été absorbée il n'y a plus qu'à verser la masse sur de l'eau glacée, acidifier par SO^4H^2 , extraire à l'éther, laver la solution étherée à l'eau pure, au CO^3Na^2 étendu puis de nouveau à l'eau pure, sécher sur du SO^4Na^2 anhydre, chasser le dissolvant et rectifier le résidu à la colonne. Au début passent quelques gouttes de cétone inaltérée, puis à 20° ou 30° au-dessus du point d'ébullition de celle-ci distille l'alcool acétylénique désiré, formé avec un rendement de 75 à 80 o/o de la théorie, enfin, à une température notablement plus élevée, on recueille une petite quantité de γ *glycols acétyléniques*, souvent cristallisables, résultant de la condensation de deux molécules de cétone sur

une seule molécule d'acétylène selon le schéma :



Des corps de ce genre (qui existent sous deux formes stéréoisomériques *a* et *b* quand leur structure est asymétrique) ont déjà été l'objet de nombreux travaux, surtout de la part de Iotsich ⁽¹⁾, Lespieau ⁽²⁾, G. Dupont ⁽³⁾ et D. Gauthier ⁽⁴⁾ qui les ont obtenus par action de l'organo-magnésien de l'acétylène sur les cétones :



2. Lorsqu'il s'agit de cétones condensables sur elles-mêmes sous l'influence des agents alcalins, comme le sont habituellement les cétones en $\text{CO} - \text{CH}^3$, il convient d'opérer un peu différemment en ce sens que le dérivé sodé de la cétone doit être préparé complètement à froid. Pour cela, on introduit dans la bouteille même où se fera l'action de l'acétylène la quantité voulue d'éther et d'amidure finement pulvérisé. Puis, en refroidissant dans la glace et en agitant fréquemment, on ajoute petit à petit la cétone considérée. Cette addition terminée, on fait passer pendant quelques instants un rapide courant d'acétylène pour entraîner le gaz NH^3 qui ne s'est pas dégagé complètement. On porte ensuite le tout sur la machine à secousses, on met sous pression d'acétylène et on achève l'opération comme en 1.

(1) IOTSITCH, Ext. *Bull. Soc. chim.* (3), (1905), t. XXX p. 210.

(2) LESPIEAU, *loc. cit.*⁴

(3) G. DUPONT, *Ann. chim.* (8), (1913), t. XXX, p. 512.

(4) D. GAUTHIER, *Ann. chim.* (8), t. XVI, p. 338.

CHAPITRE III

Propriétés générales des dialcoyléthynylcarbinols.

Les dialcoyléthynylcarbinols sont des liquides incolores, mobiles, à odeur très prononcée, très volatils. Leur point d'ébullition est d'environ 20° à 30° plus élevé que celui de la cétone dont on est parti. Comme tous les alcools tertiaires ils sont difficilement étherifiables mais donnent cependant des acétates normaux. Les acides et les alcalis très dilués (10 à 20 o/o), même à l'ébullition pendant plusieurs heures, sont sans action sur eux; ils les purifient au contraire. Par contre, distillés sur de la KOH solide, ces alcools se dédoublent en acétylène et cétone initiale, réaction inverse de leur mode de formation comme l'avait déjà signalé Faworsky (1). Ils retiennent énergiquement de l'eau dont il est très difficile de les débarrasser, même par plusieurs rectifications, aussi les analyses et les réfractions moléculaires fournissent-elles, en général, des chiffres un peu faibles.

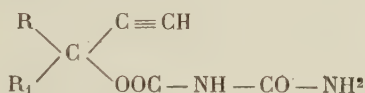
Ils donnent instantanément avec le chlorure mercurique et le chlorure cuivreux ammoniacal des combinaisons jaunâtres huileuses tandis qu'au contact d'une solution d'azotate d'argent aqueuse à 10 o/o environ ils fournissent des précipités blancs constitués par les dérivés argentiques de la fonction acétylénique.

Les dérivés argentiques des alcools de poids moléculaire peu élevé, tels que ceux de la pinacoline et de la diéthylcétone, sont cristallisés et explosent avec violence sous le moindre choc quand ils sont à l'état sec. Par contre, ceux des alcools de poids moléculaire élevé n'ont plus la structure cristalline et restent huileux. Tous sans exception sont assez

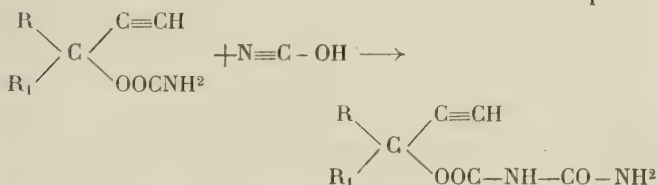
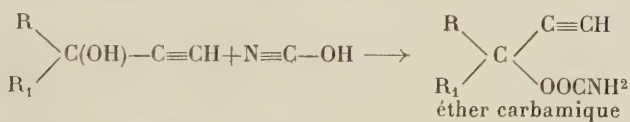
(1) *Loc. cit.*

solubles dans une solution concentrée d'azotate d'argent, fait qui est d'accord avec une observation déjà signalée par Lespieau. L'hydrogène sulfuré ou les solutions d'acide chlorhydrique à l'ébullition détruisent ces combinaisons argentiques et en régénèrent l'alcool acétylénique ; par contre, un courant de vapeur d'eau n'a aucune action sur elles. Nous verrons dans la deuxième partie comment nous avons su tirer parti de cette remarque (p. 34).

Les dérivés les plus indiqués pour caractériser les dialcoyléthynyl-carbinols sont leurs *allophanates*

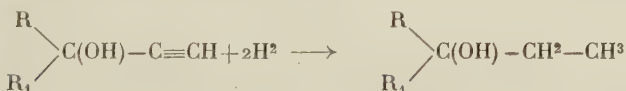


qui constituent des corps généralement cristallisés et qui prennent naissance en deux phases selon le schéma général



quand on soumet lesdits alcools à l'action de l'acide cyanique suivant les prescriptions de M. Béhal ⁽¹⁾.

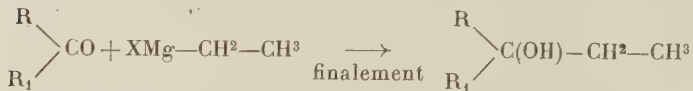
Par hydrogénation totale les dialcoyléthynylcarbinols conduisent, conformément à l'équation :



à des *alcools saturés* qui sont identiques, par leurs propriétés

(¹) A. BÉHAL, *Bull. Soc. chim.* (4) 1919, t. XXV, p. 473.

et par celles de leurs dérivés, à ceux qu'on obtient par action de l'éthylbromure ou de l'éthyl iodure de magnésium sur les cétones considérées :

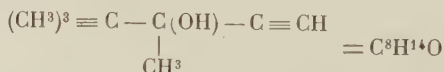


Ces diverses propriétés établissent la constitution des alcools acétyléniques dont nous nous occupons. Nous ne décrirons dans ce qui suit qu'un certain nombre de ceux que nous avons préparés ⁽¹⁾.

Produits préparés.

I. — DÉRIVÉS DE LA PINACOLINE

Méthyl-tert. butyléthynylcarbinol



Ce corps est obtenu selon la méthode générale décrite p. 15, §§ 1 (avec un rendement de 87 o/o de la théorie) en partant de la pinacoline ordinaire préparée par nous à cet effet par déshydratation de la pinacone ordinaire obtenue elle-même selon les indications de Couturier et Meunier ⁽²⁾ modifiées par Richard et Langlais ⁽³⁾. Il bout à 144° à la pression ordinaire et possède une odeur de menthe très prononcée. En présence de traces d'eau et par refroidissement il donne un *hydrate* cristallisé fondant à la température du laboratoire.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2454 ; H²O : 0 g. 2445 ; CO² : 0 g. 6808.

⁽¹⁾ On trouvera la description d'autres termes dans d'autres publications. Voir R. LOCQUIN et SUNG, *Comptes rendus*, 1922, t. CLXXIV, p. 1427 et *Bull. Soc. chim.*, années 1923 et 1924.

⁽²⁾ COUTURIER et MEUNIER, *C. R.*, t. CXL, p. 722; *Bull. Soc. chim.* (3), (1905), t. XXXIII, p. 455.

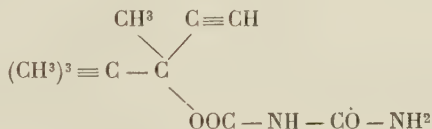
⁽³⁾ A. RICHARD et LANGLAIS, *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. VII, pp. 454 à 459.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C	75,66	76,2 0/0
H	11,07	11,1 »

Réfraction moléculaire (1) : N_D⁴¹ : 1,4441 D₄⁴¹ : 0,8806.

d'où :	R. m. observée	38,02
	R. m. calculée	38,66

Allophanate :



On l'obtient en faisant arriver directement dans l'alcool précédent des vapeurs d'acide cyanique provenant lui-même de la décomposition par la chaleur (dans un lent courant de gaz carbonique sec) d'acide cyanurique placé dans un tube chauffé sur une grille à analyse suivant les indications de M. Béhal (*loc. cit.*). Après saturation par l'acide cyanique on abandonne la masse à elle-même jusqu'à disparition de l'odeur cyanée et on la reprend par l'alcool ordinaire dans lequel l'allophanate est soluble ; on filtre pour se débarrasser des impuretés solides constituées par des produits de repolymérisation de l'acide cyanique et on abandonne le filtrat à l'évaporation lente. Ensuite on reprend le résidu par de l'éther anhydre, on filtre encore une fois, laisse de nouveau évaporer et fait recristalliser enfin de chaud à froid dans du pétrole (Eb. 60°-80°) additionné de quelques gouttes d'alcool, mélange d'où se déposent des aiguilles brillantes. Même après 15 jours de repos dans le vide sulfurique, ce corps retient encore du dissolvant de cristallisation. Chauffé alors à l'étuve à 110° pendant plusieurs heures il prend une teinte

(1) Nous ferons remarquer que l'indice de réfraction est pris avec l'appareil de Pulfrich ; la réfraction moléculaire est calculée selon la formule de Lorentz et Lorenz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}$ et avec les incréments de Eisenlohr (*Ph. Ch.*, t. LXXV (1911), p. 605).

mate et redevient ensuite brillant. A partir de ce moment seulement il fond instantanément à 156°.

Analyse :

Pour N : substance : 0 g. 1584 ; volume de gaz lu sur l'eau à 22° : 18 cm³ 7 sous 733,2 à 23°C.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ³ N ²
N	13,19	13,2 0/0

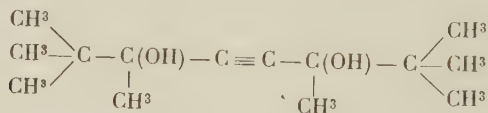
Acétate. — On l'obtient en chauffant l'alcool acétylénique avec deux fois son poids d'anhydride acétique au bain d'huile à 110°-120° pendant 3 ou 4 heures. Après décomposition par l'eau et neutralisation par le carbonate de soude on rectifie à la pression ordinaire. Il bout de 156° à 159°.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2364 ; H²O : 0 g. 2063 ; CO² : 0 g. 6183.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ²
C	71,34	71,4 0/0
H	9,69	9,5 »

γ Glycols acétyléniques a et b :



On les trouve dans les portions supérieures de l'action de l'acétylène sur la pinacoline sodée. Ils constituent un mélange visqueux bouillant à 148°-150° sous 14 mm. et se solidifiant par refroidissement.

Par cristallisation dans un mélange de pétrole et absolu d'alcool on obtient 3 corps :

a) Un premier dépôt de paillettes brillantes commençant à fondre vers 87° et fondent instantanément à 88°-89°.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2690 ; H²O : 0 g. 2806 ; CO² : 0 g. 7261.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$
C	73,61	74,3 0/0
H	11,59	11,5 »

b) Un deuxième dépôt des eaux-mères du précédent. Il se présente sous forme de belles tablettes rhomboïdales brillantes ayant jusqu'à 1 cm. de côté et fondant instantanément à 78°.

Analyse :

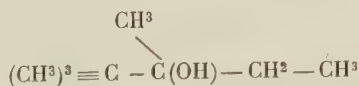
Substance : 0 g. 2192 ; H^2O : 0 g. 2336 ; CO^2 : 0 g. 5932.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$
C	73,8	74,3 0/0
H	11,8	11,5 »

c) Un troisième dépôt, très peu abondant cristallisé en fines aiguilles, est fourni par l'évaporation des eaux-mères résiduelles. Quand on les chauffe lentement ces aiguilles commencent à fondre vers 40°-50°, puis se solidifient presque aussitôt. Si alors on reprend le point de fusion, on le trouve élevé à 67°-68°. Le même corps recristallisé de chaud à froid dans le pétrole donne le même résultat.

La constitution des glycols en question comportant deux atomes de carbone asymétrique, les deux premiers dépôts représentent très vraisemblablement deux stéréo-isomères qu'on a pu séparer par simple cristallisation fractionnée comme l'avait déjà fait G. Dupont dans quelques cas analogues. Tous les deux sont sans action sur la lumière polarisée mais l'un doit être un racémique tandis que l'autre serait inactif par nature. Quant au troisième dépôt, c'est peut-être un mélange inséparable des deux isomères précédents.

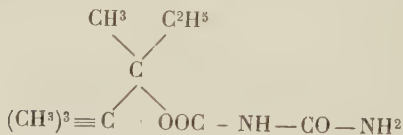
Alcool saturé : Méthy-ltert. butyléthylcarbinol :



(1) G. DUPONT, *loc. cit.*

Cet alcool est obtenu, par hydrogénation totale au moyen de l'H et du noir de platine à la pression ordinaire, de l'alcool acétylénique décrit p. 20. Il bout à 152°. Nous avons reproduit autrement cet alcool saturé par l'action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la pinacoline. Il présente le même point d'ébullition (152°).

Les *allophanates* :



des alcools saturés, de l'une et de l'autre provenance, sont également absolument identiques. Nous les avons obtenus en opérant comme dans le cas de l'alcool acétylénique (voir p. 21) et nous avons obtenu ainsi un corps soluble dans l'éther mais peu soluble dans le pétrole seul. Repris par le pétrole bouillant additionné de quelques gouttes d'alcool, il se dépose en cristaux grenus fondant à 134°-135°.

Analyses :

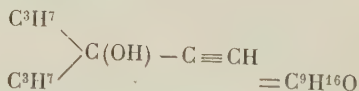
Pour C et H : substance : 0 g. 2454 ; H²O : 0 g. 2142 ; CO² : 0 g. 4947.

Pour N : volume lu sur l'eau à 25° : 19 cm³ 3 sous 723,3 à 24°.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ³ N ²
C	55,08	55,5 o/o
H	9,69	9,2 »
N	13,37	13,0 »

II. — DÉRIVÉS DE LA DIPROPYLÉTONE

Dipropyléthynylcarbinol :



cet alcool s'obtient par la méthode générale décrite p. 15,

§ 1, avec un rendement de 85 o/o en partant de la dipropylcétone qui nous a été livrée par la maison Poulenc frères. Il bout à 69°-71° sous 12 mm. De même que l'alcool acétylénique dont il a été question précédemment il retient énergiquement des traces d'humidité, mais il ne donne pas d'hydrate par refroidissement en présence d'eau.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2255 ; H²O : 0 g. 2335 ; CO² : 0 g. 6318.

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O
C	76,42	77,1 o/o
H	11,5	11,4 »

Réfraction moléculaire : N_D⁴¹ : 1,4443 D₄⁴¹ : 0,8691.

d'où :	R. m. observé	43,32
	R. m. calculé	43,28

Ether acétique :

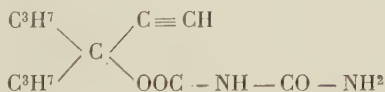
On l'obtient comme celui qui a été décrit p. 22. Rectifié dans le vide, il bout à 82°-83° sous 10 mm.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2375 ; H²O : 0 g. 2177 ; CO² : 0 g. 6287.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁰ O ²
C	72,2	72,5 o/o
H	10,18	9,9 »

Allophanate :



Cet allophanate s'obtient comme les précédents (voir p. 21). Sa formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur très sensible et le produit se prend en masse presque aussitôt. Après deux jours de repos on épuise le magma solide

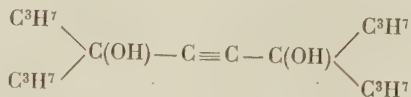
plusieurs fois par de l'éther anhydre, on concentre la solution étherée et, par évaporation lente, il se dépose de petits cristaux fondant instantanément à 143°. Ce point de fusion n'est pas changé après une seconde cristallisation dans le mélange benzène-alcool où se forment des paillettes brillantes.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2259 ; H²O : 0 g. 1688 ; CO² : 0 g. 4820.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁸ O ³ N ²
C	58,19	58,4 0/0
H	8,3	8,0

Glycol acétylénique



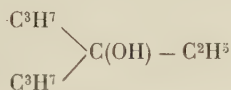
Ce glycol est déjà décrit par C. Dupont ⁽¹⁾ (*loc. cit.*). Il bout à 174° sous 14 mm. et cristallise, à la température du laboratoire, en larges paillettes ayant l'aspect de l'acide borique. Il est peu soluble dans l'alcool, un peu plus dans le benzène, très soluble dans l'éther et fond à 118°-119° après cristallisation dans le benzène ou dans l'alcool absolu. Nous n'avons pas obtenu des produits à point de fusion différent quelles que soient les cristallisations effectuées, ce qui indique que ce glycol est *unique*, ce dont on ne saurait être surpris, la formule ne comportant aucun atome de carbone asymétrique.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2296 ; H²O : 0 g. 2454 ; CO² : 0 g. 6351.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ³² O ²
C	75,44	75,6
H	11,8	11,8

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

Alcool saturé : Dipropyléthylcarbinol :

Cet alcool a été déjà décrit par Tschebotarew et Sayzew (1). Nous l'avons obtenu par action de l'hydrogène en présence du noir de platine sur l'alcool acétylénique précédemment décrit. Il est identique à celui qui prend naissance par action de bromure d'éthyle-magnésium sur la butyrene.

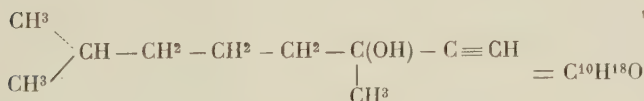
Nous l'avons caractérisé par son *allophanate*, lequel, cristallisé dans du pétrole et du benzène, fond à 124° quelle que soit la provenance de l'alcool dont il dérive.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2366 ; H²O : 0 g. 2092 ; CO² : 0 g. 4956.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²² O ³ N ²
C	57,12	57,38
H	9,82	9,56

III. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLHEPTANONE

Méthyl-isoheptyl-éthynylcarbinol :

La méthylheptanone a été préparée par nous-même par saponification de l'isoamylacétylacétate d'éthyle au moyen de SO⁴H² concentré et chaud selon le procédé indiqué par MM. Bouveault et Locquin (2). L'alcool acétylénique correspondant se forme avec un rendement de 50 à 55 o/o de la théorie par application de la méthode générale décrite, p. 17,

(1) TSCHEBOTAREW, SAYZEW, *J. f. pr. ch.* 1886, t. CXLI, p. 198.

(2) BOUVEAULT et R. LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (1904). t. XXXI, p. 1155.

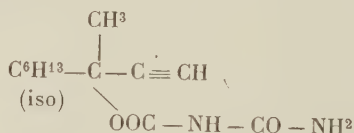
§ 2^e. Il bout à 83°-85° sous 10 mm. ou à 187°-188° à la pression ordinaire.

Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2347 ; H²O : 0 g. 2564 ; CO² : 0 g. 6622.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O
C	76,95	77,9 0/0
H	12,4	11,7 »

Son *allophanate* :



obtenu comme dans les cas précédents, est soluble dans l'éther et le benzène ; cristallisé de chaud à froid dans le mélange de pétrole et d'alcool, il se présente sous forme de fines aiguilles brillantes et soyeuses fondant nettement à 114°-115° :

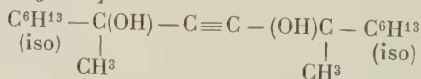
Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 23,51 ; H²O : 0 g. 18,36 ; CO² : 0 g. 5149.

Pour N : Substance : 0 g. 1351 ; volume lu sur l'eau à 22° : 15 cm³ sous 729 à 22°.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ₃ N ²
C	59,73	60,0 0/0
H	8,67	8,3 »
N	12,50	11,7 »

Glycols acétyléniques a et b :



Le mélange de ces deux glycols stéréoisomères est constitué par les portions supérieures de la distillation du méthylisohexyléthynylcarbinol. Il bout à 183°-184° sous 12 mm. ; est

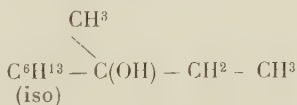
très soluble dans tous les dissolvants, même dans le pétrole, mais se solidifie partiellement après une première rectification. Quand on multiplie les distillations dans le vide la quantité solidifiable diminue; de même, si l'on distille les cristaux après les avoir isolés, le distillat renferme un peu d'huile.

Par simple séchage sur une plaque poreuse, on peut obtenir des cristaux feutrés fondant vers 66°-68°. Quant au second isomère, il reste pâteux même après plusieurs mois de repos, n'a pas de structure cristalline proprement dite et fond sans netteté vers 35°.

Analyse :

Trouvé :		Calculé pour
Pour l'isomère fondant à 66-68°	Pour l'isomère fondant vers 35°	C ⁸ H ¹⁴ O ²
C 76,65	76,19	76,6 0/0
H 11,85	12,26	12,2 »

Alcool saturé : 2-6 Diméthyl-octanol-6 :



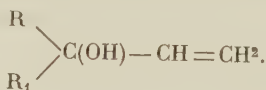
Nous avons obtenu cet alcool par hydrogénation (au moyen de l'hydrogène en présence du noir de platine) de l'alcool acétylénique décrit p. 27. Il est absolument identique à celui qu'ont préparé MM. Barbier et R. Locquin ⁽¹⁾ par action du bromure d'éthyle-magnésium sur la méthyl-isohexylcétone. Son *allophanate* fond également à 110°-111°, point donné par ces derniers auteurs.

(1) Ph. BARBIER et R. LOCQUIN, *Ann. chim.* (9), 1914, t. II, p. 397.

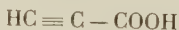
DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

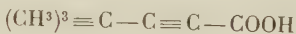
Hydrogénation partielle des dialcoyléthinyldcarbinols et formation des dialcoylvinylcarbinols :



L'hydrogénation des composés acétyléniques pour les transformer soit en dérivés saturés, soit en dérivés éthyléniques, a déjà été envisagée par plusieurs auteurs. Ainsi, Moureu et Delange ⁽¹⁾, au moyen du sodium et de l'alcool, ont hydrogéné l'acide propargylique

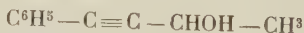


et son homologues



ce qui leur a donné les acides saturés correspondants.

Par cette même méthode, Klages ⁽²⁾ a également transformé les carbinols comme



en alcools saturés. Par la suite, Lespieau ⁽³⁾, Vavon et G. Dupont ⁽⁴⁾ ont employé l'hydrogène en présence du noir de platine pour hydrogéner certains γ glycols acétyléniques. Ces derniers auteurs signalent même que l'hydrogénation de

⁽¹⁾ MOUREU et DELANGE, *C. R.*, t. CXXXII (1901), p. 989; *C. R.*, t. CXXXVI (1903), p. 554.

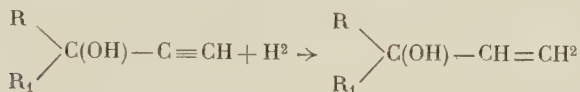
⁽²⁾ KLAGES, *Ber.* (1906), t. XXXIX, p. 2587.

⁽³⁾ LESPIEAU et VAVON, *C. R.*, t. CXLVIII (1909), p. 1331.

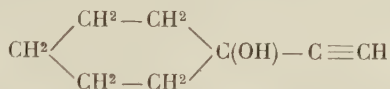
⁽⁴⁾ G. DUPONT, *Ann. chim.* (8), (1913), t. XXX, p. 524.

ce genre de corps pouvait dépasser la limite et attaquer la fonction alcoolique.

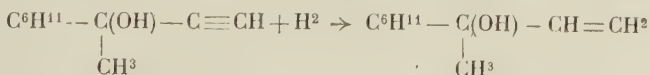
Dans toutes les transformations dont il vient d'être question, le but visé était l'hydrogénation *totale* de la liaison acétylénique. Plus tard, certains chercheurs tentèrent de réaliser l'hydrogénation *partielle* de cette même liaison c'est-à-dire sa transformation en liaison éthyénique conformément au schéma général :



C'est ainsi que vers 1915 la Farbenfabrik von Baeyer prit un brevet (n° 288.271) dans lequel presque tous les procédés d'hydrogénation connus (entre autres l'action de Na en milieu étheré, de la poudre de Zn en présence d'acide acétique, du couple Zn-Cu en présence d'eau, de l'H en présence de Pd colloïdal ou du Ni réduit) sont mentionnés comme étant susceptibles de transformer le 3-méthylbutinol, le 3-méthylpéntinol et le cyclohexanol-acétylène



en alcools éthyéniques correspondants. Quelques années après, Ruzicka et Fornasir ⁽¹⁾ mettaient à profit cette hydrogénation partielle pour réaliser la synthèse totale du linalol à partir du déhydrolinalol conformément à l'équation :



Ces derniers auteurs, après avoir reconnu que dans la circonstance l'action du sodium seul en milieu étheré préconisée par la firme Baeyer ne conduit pas au résultat voulu, réa-

(1) RUZICKA et FORNASIR, *loc. cit.*

lisèrent l'hydrogénation partielle désirée en faisant tomber du Na en lames minces dans une solution étherée de déhydrolinolalol à 10 $\overline{0}$ /o et en ajoutant goutte à goutte de l'eau jusqu'à dissolution du sodium. L'opération fut répétée 3 fois de la même manière, consommant ainsi 4 fois la quantité théorique de Na nécessaire. Puis, après traitement par l'eau, le produit fut extrait et distillé, ce qui fournit le linalol racémique (Eb. : 86-88° sous 13 mm.) avec un bon rendement.

De notre côté nous avons expérimenté sur les dialcoyléthynylcarbinols dont nous disposons les différents agents d'hydrogénation actuellement consacrés par l'usage et nous allons passer en revue les résultats obtenus.

A. — Hydrogénation sans agents catalytiques.

ACTION DU Na EN PRÉSENCE DE L'ÉTHÉR HUMIDE

On dissout 25 g. de méthyl-tert. butyléthynylcarbinol dans 250 g. d'éther ordinaire et on y ajoute par petits morceaux 19 g. de Na (4 fois la quantité théorique). L'appareil est muni d'un agitateur. Lorsque l'addition est terminée on neutralise la solution alcaline par de l'acide sulfurique dilué et on épuise 3 fois à l'éther. On chasse le dissolvant et on rectifie à la colonne. La distillation donne de la pinacoline (provenant de la décomposition de l'éthynylcarbinol sous l'influence de la soude concentrée), de l'alcool acétylénique inaltéré et seulement quelques gouttes d'un produit bouillant sensiblement au même point que l'alcool acétylénique initial mais ne réagissant plus sur l'azotate d'argent.

2. — ACTION DE L'AMALGAME DE MAGNÉSIUM

Nous avons préparé de l'amalgame de Mg en chauffant dans un ballon à fond rond 10 g. de ruban de Mg avec 150 g. de mercure. Lorsque l'amalgame est pris en magma, on ajoute par petites portions une dissolution de 25 g. d'éthynylcarbinol dans 250 g. d'alcool méthylique. La réac-

tion violente au début se calme rapidement. On décompose ensuite par l'eau, neutralise par de l'acide sulfurique dilué et épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, neutralisée par le CO^3Na^2 , relavée à l'eau et séchée sur du SO^4Na^2 anhydre. Après avoir chassé le dissolvant le résidu est alors agité avec une solution aqueuse de NO^3Ag à 20 o/o de façon à éliminer l'alcool acétylénique inaltéré sous forme de combinaison argentique qui, étant soluble dans la solution concentrée de NO^3Ag , passe dans cette dernière, tandis que le dérivé éthylénique surnage sous forme de rares gouttelettes huileuses : le reste est totalement dissous dans le NO^3Ag concentré. L'amalgame de Mg n'hydrogène donc pas la triple liaison.

3. — ACTION DU Mg OU DU Fe EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE

On ajoute par petites portions 10 g. de Mg ou 24 g. de poudre de Fe dans 150 g. d'acide acétique à 50 o/o contenant 6 g. d'éthynylcarbinol. Après décomposition, le traitement à l' NO^3Ag aqueux et concentré indique qu'il ne s'est formé que très peu de composé éthylénique.

Les essais qui précèdent montrent que l'hydrogénation par voie purement chimique ne conduit pas au résultat désiré, car, ou bien le produit est altéré (scission en cétone et acétylène), ou bien le composé acétylénique se retrouve intact.

B. — Hydrogénation avec agents catalytiques

Nous avons employé le noir de platine et le nickel réduit.

Le noir de platine a été préparé par la méthode de Löw, c'est-à-dire en réduisant le chlorure de platine au moyen de l'aldéhyde formique en suivant les indications très précises données depuis par Vavon ⁽¹⁾. L'hydrogénation est mise en

(1) VAVON, *Bull. Soc. chim.* (4), t. IX (1911), p. 256.

œuvre de la manière suivante : on dissout une molécule d'éthinylcarbinol dans 2 fois son volume d'alcool méthylique et on y ajoute 2 à 3 g. de noir de platine. Le tout est introduit dans une bouteille agitée mécaniquement et reliée à un gazomètre gradué rempli d'H à la pression ordinaire. On ne peut guère fixer plus de 500 cm³ de gaz à l'heure dans ces conditions. L'hydrogénation du composé acétylénique en composé éthylénique et celle de ce dernier en composé saturé ne faisant pas varier sensiblement la vitesse d'absorption on doit arrêter l'opération dès qu'une molécule de gaz théoriquement nécessaire, plus un excès d'un dixième environ, est absorbée. On filtre alors le platine qui peut servir pour une opération analogue, on chasse le dissolvant, puis on agite pendant plusieurs heures le résidu huileux avec une solution aqueuse d'azotate d'argent à 20 o/o — traitement qui a pour effet de transformer en dérivé argentique les traces de composé acétylénique ayant échappé à l'hydrogénation en dépit du petit excès d'H qu'on doit toujours avoir soin de faire intervenir. Ces dérivés argentiques étant — comme nous le savons — solubles dans un excès d'azotate d'argent concentré, la couche huileuse surnageante ne contient guère que de l'alcool éthylénique. On la décante et pour se débarrasser complètement des particules de dérivé argentique qu'elle tient en suspension, on la soumet à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'alcool éthylénique sans décomposer le dérivé argentique. Il n'y a plus enfin qu'à extraire l'huile obtenue à la sécher sur du SO⁴Na² anhydre et la soumettre à la rectification.

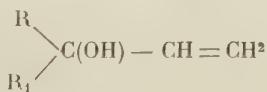
Cette dernière opération fournit une première portion constituée par de la cétone primitive provenant vraisemblablement de la coupure de l'alcool tertiaire sous l'influence du noir de platine. Indépendamment de cet inconvénient, l'emploi du platine a le désavantage d'être extrêmement onéreux dès qu'on fait intervenir une quantité de catalyseur suf-

fisamment importante. Aussi est-il préférable de s'adresser au nickel réduit.

Ce dernier réactif a été préparé suivant les indications de A. Brochet ⁽¹⁾ par action d'un courant d'H sur du NiO chauffé vers 300°. On introduit alors à l'abri de l'air 10 à 15 g. de ce Ni réduit dans une bouteille contenant une molécule d'éthynylcarbinol dissout dans 2 fois son poids d'alcool méthylique et l'opération est continuée comme dans le cas de l'emploi du noir de platine. Il n'est pas nécessaire d'opérer sous pression d'H car la vitesse d'absorption est très rapide et s'accompagne d'un notable dégagement de chaleur. On peut ainsi fixer jusqu'à 10 litres de gaz par heure pour une demi-molécule d'alcool acétylénique et l'on constate une brusque variation de la vitesse d'absorption de l'H dès que le volume de gaz théoriquement nécessaire a été fixé. On arrête alors aussitôt l'opération. Malgré cette précaution on retrouve toujours une petite quantité de composé acétylénique inaltéré mais il n'existe pas de cétone résultant d'une coupure de la molécule comme dans le cas de l'emploi du noir de platine. Le rendement net en alcool éthylénique (débarrassé au moyen de NO³Ag à 20 o/o des traces de composé acétyléniques) varie de 70 à 75 o/o.

CHAPITRE II

Propriétés générales des dialcoylvinylcarbinols :



Les dialcoylvinylcarbinols sont des liquides incolores, mobiles, bouillant à peu près au même point que les alcools acé-

⁽¹⁾ A. BROCHET, *C. R.*, t. CLVIII (1914), p. 1351 ; *Bull. Soc. chim.*, t. XV (1914), p. 554 et t. XVII (1915), p. 55.

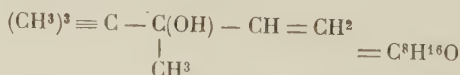
tyléniques ou saturés correspondants. Ils fixent instantanément le brome en solution chloroformique et décolorent le permanganate dilué. Ils retiennent énergiquement de l'eau au point que, pour les dessécher, le meilleur moyen est de les distiller à plusieurs reprises sur de la potasse caustique ou même sur du sodium métallique qu'ils n'attaquent sensiblement que lors du premier traitement.

Leur fonction alcoolique ne peut pas être mise en doute car l'action du méthylodure de magnésium au sein de l'oxyde d'isoamyle selon le procédé Tschugaeff, Hibbert et Sudborough ⁽¹⁾ donne lieu à un dégagement de méthane en quantité sensiblement théorique. Cependant, cette fonction ne s'éthérifie pas dans des conditions satisfaisantes et nous en exposerons les raisons dans la troisième partie. Les dialcoylvinylcarbinols obtenus par les méthodes précédentes ne peuvent être d'une pureté parfaite; ils sont toujours mélangés d'un peu d'alcool saturé dont la formation est pratiquement inévitable et qu'on ne peut séparer par distillation. Aussi, la caractérisation de ces alcools éthyléniques par des allophanates cristallisés est-elle une opération qui présente quelques difficultés.

Produits préparés.

I. — DÉRIVÉS DU MÉTHYL-TERT. BUTYL-ÉTHINYLCARBINOL.

Méthyl-tert. butylvinylcarbinol :



Cet alcool s'obtient avec un rendement de 75 o/o par hydrogénation partielle au moyen du Ni réduit, suivant les indications données page 35, de l'alcool acétylénique décrit p. 20. Il retient énergiquement de l'eau dont il est difficile de

⁽¹⁾ TSCHUGAEFF, HIBBERT et SUDBOROUGH, *Ber.*, t. XXXV (1902), p. 3912 et ZEREWITINOFF, *Ber.*, t. CXL (1907), p. 2023 et t. XLI (1908), p. 2233.

le débarrasser complètement même par une distillation sur un grain de Na; après ce traitement il bout à 144°-146° à la pression ordinaire et possède une odeur de menthe extrêmement pénétrante. Ce corps n'est certainement pas d'une pureté parfaite; il est humide et souillé d'une petite quantité de l'alcool saturé correspondant; aussi, les résultats d'analyse et la réfraction moléculaire ne donnent-elles pas des chiffres très satisfaisants.

Analyse: Pour C et H substance : 0 g. 2276; H²O : 0 g. 2628; CO² : 0 g. 6189.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C	74,26	75,0 0/0
H	12,8	12,5 »

Réfraction moléculaire N_D¹¹ : 1,4452; D₄¹¹ : 0,8576.

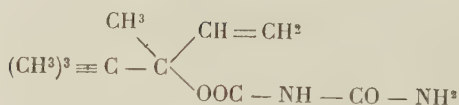
R. m. observé	39,57
R. m. calculé	40,20

Malgré sa pureté relative et la difficulté qu'on éprouve à rendre ce corps parfaitement sec, sa nature alcoolique ne peut être contestée et l'hypothèse que ce corps pourrait être constitué par une sorte d'éther-oxyde doit être écartée. En effet, d'une part, la réfraction moléculaire calculée pour un éther-oxyde est de 38,58, alors que nous l'avons observée comme étant égale à 39,57, ce qui représente une unité de différence. D'autre part, une quantité de 0 g. 3576, diluée dans 15 cm³ d'oxyde d'isoamyle, ayant été versée dans 5 à 6 cm³ de méthyl-iodure-magnésium, selon les indications de Tschugaeff, Hiddbert et Sudboroug ⁽¹⁾ pour le dosage des OH alcooliques, nous avons obtenu très rapidement un dégagement de méthane sensiblement théorique.

Au contact de l'eau, cet alcool donne un *hydrate* cristallisé fondant à la température de la main et très facilement sublimable.

(1) TSCHUGAEFF, *loc. cit.*

Son allophanate :



est obtenu en faisant passer deux fois la quantité théorique-ment nécessaire d'acide cyanique dans l'alcool préalablement distillée sur du Na métallique. Après plusieurs jours de repos, lorsque l'odeur d'acide cyanique a disparu, on broie la masse avec de l'éther anhydre et on filtre pour éliminer les impuretés solides constituées par des produits cyanés. On chasse le dissolvant et le résidu est cristallisé dans du pétrole additionné d'une notable quantité d'alcool absolu d'où se déposent de fines aiguilles fondant nettement à 167°-168° avec décomposition mais commençant déjà à s'altérer à une température beaucoup plus basse quand on chauffe lentement ; aussi convient-il de prendre le point de fusion instantané sur le bain de Hg. Cet allophanate est peu soluble dans le pétrole et dans l'éther, mais assez soluble dans l'alcool.

En partant d'un alcool éthylénique tertiaire résultant d'une hydrogénation particulièrement bien réussie, nous avons eu le même allophanate bien que nous n'ayions pas au préalable distillé sur le Na et que nous n'ayions pas répété deux fois l'action de l'acide cyanique. Ce fait est important, car il montre que l'action du Na n'abîme, ni ne transforme le produit et que l'emploi de ce métal n'est pas indispensable quand on est en présence d'un corps bien pur.

Au contraire, en partant d'un alcool éthylénique tertiaire obtenu dans une hydrogénation moins satisfaisante, nous avons toujours eu un mélange d'allophanates du corps saturé et de l'alcool éthylénique, mélange pratiquement inséparable malgré la différence d'aspect et de solubilité des deux allophanates en question (voir p. 24).

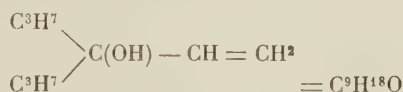
Analyse de l'allophanate fondant à 167-168° : Pour C et H :

Substance : 0 g. 2332; H²O : 0 g. 1887; CO² : 0 g. 4801.
 Pour N : Substance : 0 g. 2087; Volume lu sur de l'eau à 21°;
 25 cm³ sous 728,4.

Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² N ²
C 56,1	56,1 o/o
H 8,5	8,4 »
N 13,34	13,1 »

II. — DÉRIVÉS DU DIPROPYL-ÉTHINYLCARBINOL

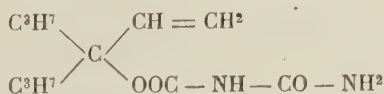
Dipropylvinylcarbinol :



Cet alcool s'obtient, comme le précédent, avec un rendement de 70 o/o, au moyen de l'H et du Ni réduit. Débarrassé de son dérivé acétylénique par agitation avec une solution de NO³Ag à 20 o/o, il bout à la rectification de 75°-76° sous 12 mm., mais il est, comme le précédent, toujours souillé d'une petite quantité de dérivé saturé. Son analyse, faite sur deux échantillons de provenance différente, nous a donné les résultats ci-dessous :

	Trouvé		Calculé pour le d.éthylénique		Calculé pour le d.saturé	
	C o/o	H o/o	C ⁸ H ¹⁸ O		C ⁹ H ²⁰ O	
Par hydrogénation						
au moyen du noir de platine.	75,07	13,23	C	76,0	C	75,0
Régénéré de son allophanate . . .	76,66	13,37	H	12,7	H	13,9

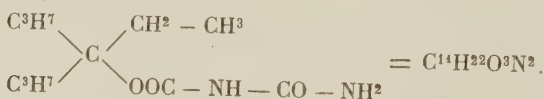
L'allophanate correspondant :



a été obtenu cristallisé, avec d'assez grandes difficultés, de la

manière suivante : le produit brut de l'action de l'acide cyanique sur l'alcool en question fut abandonné à l'air jusqu'à disparition d'odeur d'acide cyanique puis broyé à l'éther anhydre. Ce traitement laisse un résidu (a) et dissout une partie seulement qui sera examinée en (b).

a) La partie insoluble est reprise par le benzène bouillant et filtrée, ce qui élimine les polymères cyanuriques. Par refroidissement, cristallise un allophanate fondant d'abord à 118°, mais que, par des cristallisations répétées, on amène à fondre à 121-122°; ce corps d'après les résultats analytiques qu'on trouvera plus loin correspond à l'*allophanate de l'alcool tertiaire saturé* :



b) Les solutions éthérées ont été mises à évaporer dans un cristalliseur. Le résidu était composé de cristaux légèrement souillés d'un produit visqueux; il fut broyé avec du pétrole et essoré. La partie cristallisée fut alors de nouveau dissoute dans une quantité suffisante d'éther anhydre, filtrée pour enlever quelques traces d'acide cyanurique et abandonnée à l'évaporation dans un vase conique.

Au fond et sur les parois se déposèrent de petites tablettes translucides assez denses; sans attendre l'évaporation complète, ces cristaux furent débarrassés des eaux-mères et repris par le pétrole (Eb. 60°-80°) bouillant. Par refroidissement, on obtint ainsi des cristaux fondant vers 104°-105° en commençant à se ramollir dès 100°-101°. Ils adhéraient encore légèrement au verre et furent remis à cristalliser dans le pétrole léger de chaud à froid. Cette fois, on obtint des cristaux fondant nettement à 112°.

Bien que ce point de fusion soit assez voisin de celui qui correspond au corps saturé (118°-121°) il y a de grande différence entre les deux produits. Tout d'abord, la solubilité du corps fondant à 112° dans les différents solvants organiques

est beaucoup plus grande que celles du corps fondant à 118° - 121° .

En particulier, ce dernier se dépose presque entièrement du C^6H^6 tandis que l'autre s'y dissout abondamment. D'autre part le corps fondant à 112° est toujours accompagné de produits visqueux qui se refusent à cristalliser convenablement.

Dans un autre essai (effectué sur 3 g. d'un produit obtenu par hydrogénation au moyen du Ni réduit et que nous considérons comme très pur) nous avons obtenu, après l'action de l'acide cyanique en grand excès et traitement par le pétrole bouillant additionné d'alcool absolu, un premier dépôt fondant vers 115° - 118° qui n'est autre que le mélange des deux allophanates; des eaux-mères s'est déposé, par évaporation lente, un deuxième dépôt qui, repris par le pétrole 60-80 seul bouillant, abandonne par refroidissement de cristaux fondant instantanément à 103° . Ce point de fusion ne change pas par une deuxième cristallisation dans les mêmes conditions, ni après étuvage à 90° - 100° . Par son aspect et sa solubilité, ce corps est nettement différent de celui qui fondait à 115° - 118° . Il est, en particulier, beaucoup plus soluble que ce dernier. Nous donnons ci-dessous les résultats d'analyses de plusieurs échantillons.

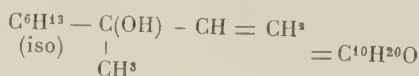
	Trouvé			Calculé pour le dérivé éthylénique $C^{11}H^{20}O^3N^2$		Calculé pour le dérivé saturé $C^{11}H^{22}O^3N^2$
	C o/o	H o/o				
Corps fondant						
à $102-103$. . .	57,23	9,3	}			
Corps fondant						
à 112	57,72	9,4				
Corps fondant				C	57,38	o/o
à 118	57,48	9,53		H	8,77	»
Corps fondant				N	12,28	»
à $118-119$ (der- nière cristal.) .	57,2	9,4	}			
Corps fondant						
à $121-122$. . .	56,92	9,42				
				C	56,89	o/o
				H	9,56	»
				N	12,13	»

De la comparaison de ces chiffres analytiques, il semble résulter que le corps fondant à 102°-103° est l'allophanate de l'alcool éthylénique, tandis que le corps fondant à 121°-122° est l'allophanate de l'alcool tertiaire saturé. Ce qui confirme cette manière de voir, c'est que l'allophanate pur dérivant de l'alcool tertiaire saturé, d'une provenance différente (voir p. 27) fond exactement à 123°-124°. La petite différence des points de fusion tient évidemment à ce que nous n'avons pu, par suite du mélange arriver à un état de pureté plus grand.

Les faibles quantités de matière dont nous disposions ne nous ont pas permis de savoir d'une façon précise si les autres fractions sont constituées par des individualités chimiques définies ou par des mélanges.

III. — DÉRIVÉS DU MÉTHYL-ISOHEXYL-ÉTHINYLCARBINOL

Méthylisohexylvinylcarbinol :



Cet alcool est obtenu avec un rendement de 67 o/o de la théorie à partir du méthylisohexyléthinylicarbinol. Il bout à 89°-91° sous 15 mm. et possède une odeur agréable.

Son allophanate n'a pas été fait car étant donné la petite quantité de corps dont nous disposions, nous l'avons entièrement consacrée à des transformations ultérieures.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Isomérisation des dialcoylvinylcarbinols en alcools dialcoylallyliques.

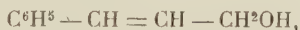
L'isomérisation d'une fonction alcoolique secondaire en fonction alcoolique primaire a été l'objet des travaux de A. Valeur et E. Luce⁽¹⁾, Charon⁽²⁾ et J. Dupont et Labaume⁽³⁾.

Charon a montré que le bromure de l'alcool cinnamique, traité en solution méthylique ou éthylique à 80 o/o par un sel alcalin faible tel que CNK ou CO³KH, donne comme produit principal l'éther-oxyde de l'alcool phénylallylique.

A. Valeur et E. Luce, s'inspirant de l'observation de Charon, réussirent à faire l'isomérisation inverse, c'est-à-dire la transformation de l'alcool phénylallylique secondaire synthétique ou phénylvinylcarbinol :



en alcool cinnamique



soit en traitant le chlorure de l'alcool phénylallylique par l'acétate d'argent et la potasse, soit par simple ébullition avec de l'acide sulfurique étendu.

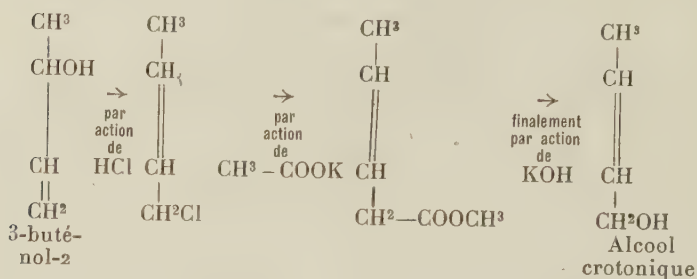
D'autre part, J. Dupont et Labaume, en traitant le chlorure de l'alcool cinnamique par du nitrate d'argent en solution alcoolique, obtinrent quatre composés différents : l'alcool cinnamique et son éther-oxyde, l'alcool phénylallylique et son éther-oxyde.

(1) A. VALEUR et E. LUCE, *Bull. Soc. chim.*, séance du 11 juin 1920.

(2) CHARON, *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 86 (1910).

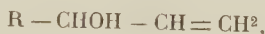
(3) J. DUPONT et LABAUME (*Bull. Scientif.*, Roure Bertrand fils 1910, p. 34).

Plus récemment, L. Baudreghien ⁽¹⁾ a isomérisé sous l'influence de HCl, HBr ou de l'anhydride acétique le 3-buténol-2, en alcool crotonique selon le schéma :



L'auteur constata en outre que la transformation inverse est également possible mais que les rendements sont très faibles.

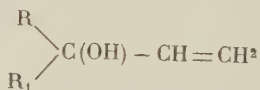
Il semble donc bien établi que les alcools éthyléniques secondaires du type



facilement accessibles par l'action des organo-magnésiens sur l'acroléine, s'isomérisent en alcools primaires correspondants sous l'influence des agents acides et que la transformation inverse est également possible si l'on se reporte aux travaux de A. Valeur et E. Luce et de Baudreghien.

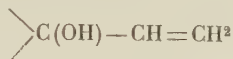
Par contre le passage d'une fonction alcoolique *tertiaire* à une fonction alcoolique primaire n'est représenté que par le cas de l'isomérisation du linalol en géraniol et nérol, cas sur lequel nous avons précédemment attiré l'attention (voir p. 2).

Etant en possession de dialcoylvinylcarbinols tertiaires du type général

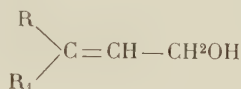


⁽¹⁾ L. BAUDREGHIEN, *Bull. Soc. chim. Belgique*, t. XXXI, pp. 160-170 (1922).

c'est-à-dire d'alcools éthyléniques renfermant précisément le groupement terminal



qui existe dans le linalol, nous avons cherché à les transposer en alcools éthyléniques primaires correspondants ou alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques du type général



à la série desquels appartiennent le géraniol et le néröl et nous les avons dans ce but soumis à l'action des divers agents suivants.

1. — ACTION DE L'EAU SURCHAUFFÉE

Nous avons mis 10 g. de dipropylvinylcarbinol en présence de 200 g. d'eau et chauffé en autoclave à 200°-220° pendant 30 heures. Le produit fut ensuite décanté, séché sur du SO^4Na^2 anhydre et distillé. On retrouva intégralement le produit initial. Il n'y a donc pas d'isomérisation dans ces conditions.

2. — ACTION DES HYDRACIDES

Nous avons saturé à 0° par le gaz HCl ou HBr secs quelques grammes du même alcool éthylénique tertiaire sans dissolvant. A la fin de l'opération, le liquide s'est séparé en deux couches. Après un contact de quelques heures, nous avons versé dans de l'eau glacée, extrait à l'éther, lavé au CO^3Na^2 et soumis à la distillation. Pendant cette dernière opération il s'est produit un continuel dégagement d'acide halogéné avec formation d'hydrocarbures sans point d'ébullition fixe. La fraction qui pouvait correspondre à un alcool éthylénique primaire était extrêmement faible ; aussi, avons-nous abandonné ce procédé pour ne le reprendre que plus tard dans un autre but (voir p. 69).

3. — ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Différents dialcoylvinylcarbinols par portions de 50 g., ont été chauffés avec 80 g. d'anhydride acétique, d'abord au bain-marie pendant 2 heures, puis 4 heures au bain d'huile à 120°-130°. Après refroidissement, la masse (qui se sépare quelquefois en 2 couches) a été versé dans de l'eau tiède, neutralisée par le CO_3Na^2 et extraite à l'éther. Après évaporation de ce dernier, le produit fut distillée et nous avons obtenu (à côté d'une petite quantité de carbures liquides ne bouillant pas à point fixe) une portion manifestement constituée par un mélange d'acétates bouillant de 15° à 20° au-dessus du point d'ébullition de l'alcool initial. En saponifiant cette portion au moyen de la potasse méthylalcoolique, nous avons mis en liberté un liquide qui, tous traitements usuels terminés, commença à bouillir au point de l'alcool primitif mais bientôt la température s'éleva et resta sensiblement stationnaire à environ 25° au moins au-dessus de ce point.

Ce résultat indiquait manifestement que l'isomérisation avait été réalisée. Toutefois ce mode opératoire, qui a l'inconvénient de donner lieu à la formation d'une quantité appréciable de carbures, est avantageusement remplacé par le suivant.

4. — ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLITABLE

a. — *En tube scellé.*

Le dialcoylvinylcarbinol (15 g. env.) ayant été dissous dans deux fois son poids d'acide acétique cristallisable le tout fut chauffé à 160°-170° pendant 12 heures dans un tube scellé. Après refroidissement on constata qu'il s'était formé deux couches. Ayant étendu d'eau, extrait à l'éther, neutralisé, saponifié le résidu par NaOH méthylalcoolique, extrait de nouveau à l'éther, etc..., on rectifia finalement le produit. La

majeure partie du distillat fut constituée par du carbure résultant vraisemblablement d'une déshydratation par suite de la mise en jeu d'une température trop élevée.

Aussi avons-nous été amenés à opérer comme nous l'indiquons ci-dessous et cette fois le résultat fut pleinement satisfaisant.

b. — A l'ébullition.

Une molécule d'alcool vinylé est dissoute dans deux fois son poids d'acide acétique cristallisable et le tout est chauffé à reflux au bain d'huile à 110° (température intérieure du liquide) pendant 15 heures. On verse ensuite dans de l'eau froide, neutralise, extrait à l'éther, chasse ce dernier, saponifie le résidu par KOH ou NaOH méthylalcoolique à 20 o/o à la température du bain-marie, reprend par l'eau, extrait de nouveau à l'éther et rectifie. On constate alors que la quantité d'hydrocarbures formée est en général très faible et que la température s'élève rapidement à environ 25° au-dessus du point d'ébullition de l'alcool initial. Le liquide recueilli se distingue d'ailleurs nettement du corps primitif par son odeur et par sa plus grande viscosité, mais c'est encore un mélange d'alcool tertiaire et d'alcool primaire dont il faut extraire ce dernier à l'état pur.

Pour atteindre ce résultat, nous avons mis à profit, comme nous l'exposons ci-dessous, une observation qui avait déjà permis à Stéphan ⁽¹⁾ de séparer le géraniol du linalol et du terpinéol.

**Extraction, purification et identification de l'alcool
éthylénique primaire formé par isomérisation.**

On sait par les travaux de l'auteur précité que l'anhydride phtalique, en solution dans le benzène anhydre, éthérifie les

(1) STÉPHAN, *Journ. f. prakt. ch.*, (1898), t. LVIII, p. 111.

alcools primaires et secondaires qu'il transforme en phthalates acides tandis qu'il laisse intacts les alcools tertiaires.

Nous appuyant sur cette observation, nous avons dissous le mélange d'alcools provenant des traitements isomérisants dans leur volume de benzène anhydre et après avoir ajouté à cette solution la quantité voulue d'anhydride phthalique (plus $1/10$ en excès) nous avons chauffé le tout pendant 2 ou 3 heures au bain-marie de façon à provoquer une faible ébullition du solvant.

Après refroidissement, l'excès de l'anhydride phthalique fut séparé par filtration à la trompe et le liquide huileux, additionné d'éther, fut agité vigoureusement dans un décanteur une première fois avec une faible quantité de CO^3K^2 à 27 o/o. D'ordinaire, il se produit alors trois couches.

La couche inférieure est constituée par l'excès de CO^3K^2 ne renfermant qu'une certaine quantité d'acide phthalique à l'état de sel de K en solution. La couche moyenne est formée par le phthalate acide également à l'état de sel de K. Quant à la couche supérieure, c'est de l'éther contenant en solution les produits neutres existants (alcool inaltéré, éthers neutres, etc.).

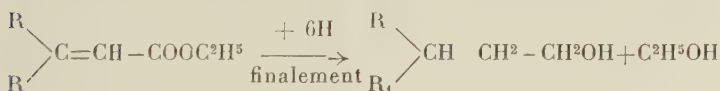
On élimine alors la couche carbonatée inférieure, puis on agite le reste avec une nouvelle quantité de CO^3K^2 , plus dilué cette fois. Le phthalate acide à l'état de sel de K se dissout généralement. On le décante, on lave plusieurs fois de la même manière la couche éthérée jusqu'à ce qu'elle n'abandonne plus rien aux solutions carbonatées. Les portions alcalines sont ensuite réunies, additionnées d'une grande quantité d'eau de façon à avoir une solution limpide et le tout est de nouveau extrait deux ou trois fois à l'éther pour éliminer complètement toutes traces de produits neutres. Enfin, le liquide aqueux est neutralisé par addition d'HCl ce qui précipite le phthalate acide sous forme d'huile que l'on décante et extrait à l'éther. Après évaporation de ce dernier au bain-marie, il ne reste plus qu'à saponifier le

résidu au moyen de la potasse méthylalcoolique bouillante pour obtenir l'alcool correspondant qu'une rectification fournit à l'état pur, bouillant absolument à point fixe à 25° au moins au-dessus de l'alcool initial.

Cette formation de phtalate acide dans ces conditions pourrait à la rigueur suffire pour établir que, sous l'action des agents acides et en particulier sous l'action de l'acide acétique cristallisable bouillant, les dialcoylvinylcarbinols tertiaires s'isomérisent en alcools éthyléniques primaires de même que le linalol peut être transposé en géraniol.

Nous ne nous sommes pas contentés de cette simple constatation et nous avons tenu à apporter des preuves plus convaincantes qui, entre autres moyens, nous ont été fournies soit par les résultats de l'hydrogénation, soit par les résultats de l'oxydation catalytique de ces alcools présumés primaires.

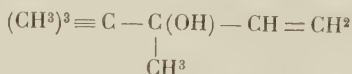
a) L'hydrogénation a été effectuée au moyen de l'H en présence de noir de platine de la manière qui a été exposée précédemment (voir p. 33). Elle nous a conduit à des alcools saturés qui se sont trouvés absolument identiques par leurs propriétés ainsi que par celles de leurs dérivés (allophanates, semicarbazones de pyruvates, etc.) aux alcools également saturés, indubitablement primaires qu'on obtient en réduisant par le Na dans l'alcool absolu (procédé de Bouveault et Blanc) les éthers dialcoylacryliques correspondants :



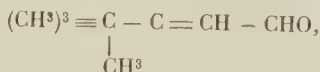
Quant à ces éthers dialcoylacryliques, nous les avons préparés par déshydratation (au moyen de l'acide formique anhydre ou d'une solution de ZnCl^2 dans l'acide acétique) des éthers β -hydroxylés résultant de la condensation classique des cétones considérés avec le bromacétate d'éthyle en présence du Zinc ou du Magnésium.

b) Lorsque l'établissement du caractère primaire de la fonction alcoolique des alcools résultant de la transposition n'a pas été possible par voie d'hydrogénation, nous avons eu recours à l'oxydation directe par voie catalytique au moyen de l'oxygène ou de l'air suivant la technique indiquée par Moureu et Mignonac⁽¹⁾, procédé qui ne peut donner lieu à aucune transposition moléculaire⁽²⁾.

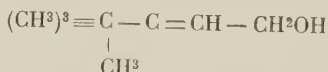
C'est ainsi qu'en partant de l'alcool résultant de l'isomérisation du méthyl-tert.butylvinylcarbinol :



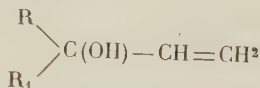
nous avons obtenu un corps de même condensation en carbone, non saturé, nettement aldéhydique, qui ne peut être que la méthyl-tert.butylacroléine



aldéhyde correspondant précisément à l'alcool méthyl-tert.butylallylique.



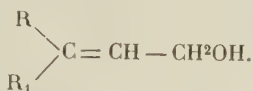
De l'ensemble de ces faits, il résulte manifestement que dans tous les cas envisagés nous avons réellement isomérisé les dialcoylvinylcarbinols



⁽¹⁾ MOUREU et MIGNONAC, *Bull. Soc. chim.* (1921), t. XXIX, p. 88 et t. XXX, p. 9.

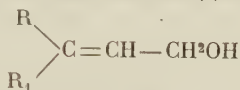
⁽²⁾ Nous verrons que, seul, ce procédé d'oxydation pouvait être utilisé pour obtenir une preuve du caractère primaire de la fonction alcoolique. Il n'en est pas de même de l'oxydation au moyen du mélange chromosulfurique.

en alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques correspondants.

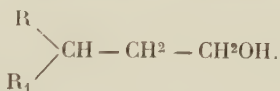


CHAPITRE II

Propriétés générales des alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques



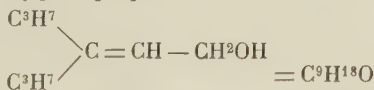
Les alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques sont des liquides incolores visqueux, bouillant environ au moins 25° plus haut que leurs isomères tertiaires. Avec l'acide cyanique ils donnent des *allophanates* parfaitement cristallisés ; par contre, ils se déshydratent presque complètement si on les chauffe avec de l'acide pyruvique. Oxydés par le mélange chromo-sulfurique ou par l'oxygène en présence d'Ag (proc. Moureu et Mignon-nac), ils conduisent à des *aldéhydes* qui sont des $\beta\beta$ -dialcoylacroléines. Par hydrogénation, ils donnent les alcools *primaires saturés* correspondants ou *alcools $\beta\beta$ -dialcoylpropyliques* :



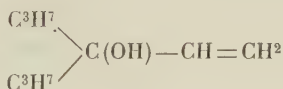
Produits préparés.

I. — DÉRIVÉS DU DIPROPYLVINYLCARBINOL

Alcool dipropylallylique



Cet alcool s'obtient par simple ébullition de son isomère tertiaire



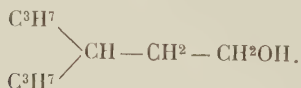
avec l'acide acétique et sapolification subséquente. Régénéré de son phtalate acide et par conséquent parfaitement pur, il constitue un liquide visqueux bouillant à 99° - 101° sous 12 mm. Le rendement net est de 25 o/o de la théorie. Nous avons caractérisé cet alcool par son *allophanate* qu'on obtient comme ceux que nous avons déjà décrits (voir p. 21) et qui, cristallisé dans le mélange de C^6H^6 et d'alcool, se dépose en fines aiguilles fondant instantanément à 147° - 148° .

Analyse de l'allophanate :

Pour C et H : substance : 0 g. 2206 ; H^2O : 0 g. 1751 ; CO^2 : 0 g. 4668.

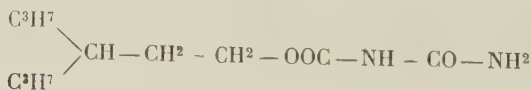
	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{20}O^3N^2$
C	57,71	57,9 o/o
H	8,81	8,8 »

*Alcool saturé correspondant ou alcool
dipropylpropylique.*



Il prend naissance par hydrogénation de l'alcool ci-dessus au moyen de l'H en présence du noir de platine, suivant la technique indiquée précédemment (voir p. 33). Après filtration du catalyseur on chasse le dissolvant et distille le résidu. On recueille ainsi un liquide incolore, visqueux, bouillant à 107° - 108° sous 18 mm. dont l'*allophanate* presque insoluble dans l'éther anhydre, cristallise en fines aiguilles dans un mélange de C^6H^6 et d'alcool et fond instantanément à 133° - 134° .

Analyse de l'allophanate :



Pour C et H : substance : 0 g. 2411 ; H²O : 0 g. 2057 ; CO² : 0 g. 5051.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²⁰ O ³ N ²
C	57,13	57,4 0/0
H	9,47	9,5 »

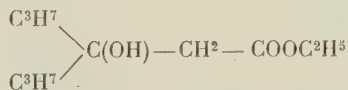
Nous avons préparé également le *pyruvate* de cet alcool saturé en chauffant ce dernier au bain d'huile pendant 1 à 2 heures à 140°-145° avec de l'acide pyruvique fraîchement préparé à cet effet. Il bout à 140°-145° sous 20 mm. et donne une *semicarbazone* facilement soluble dans l'alcool ordinaire. Cristallisée dans du pétrole léger (60°-80°) additionné de quelques gouttes d'alcool, elle se dépose en paillettes qui, après simple séchage à l'air, fondent vers 104° et se resolidifient aussitôt pour ne fondre que vers 115°-116° ; séchée à l'étuve à 100° pendant plusieurs heures elle fond instantanément à 116°-117°.

Analyse de la semicarbazone du pyruvate :

Pour C et H : substance : 0 g. 2662 ; H²O : 0 g. 2257 ; CO² : 0 g. 5618.

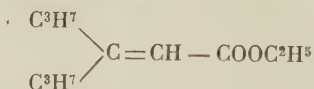
	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²⁵ O ³ N ³
C	57,66	57,56 0/0
H	9,42	9,22 »

Afin d'être absolument fixés sur la constitution de l'alcool saturé dont nous venons de parler nous avons spécialement préparé d'une autre manière de l'alcool dipropylpropylique. A cet effet, nous avons condensé, suivant le mode classique, de la butyrone avec du bromacétate d'éthyle en présence du Mg, ce qui conduit au $\beta\beta$ *dipropyl- β -hydroxypropionate d'éthyle* :



bouillant à 160°-165° sous 85 mm. Ce composé, déshydraté

par ébullition avec de l'acide formique anhydre, fournit l'éther $\beta\beta$ -dipropylacrylique



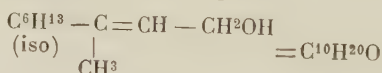
bouillant à 122°-128° sous 30 mm. (1).

Nous avons alors réduit 40 g. de cet éther acrylique par 50 g. Na (soit 9 atomes) dans 500 g. d'alcool absolu, selon la méthode de Bouveault et Blanc (2) et nous avons ainsi obtenu un alcool saturé dont le point d'ébullition 107°-108° sous 18 mm. correspond exactement à celui cité précédemment.

Pour plus de certitude nous avons fait l'allophanate, le pyruvate et la semicarbazone du pyruvate de ce dernier alcool. Les constantes physiques de ces divers dérivés concordent absolument avec celles mentionnées plus haut (Allophanate fondant à 132°-133°; pyruvate : Eb. : 130° sous 15 mm. donnant une semicarbazone fondant à 116°-117°), ce qui établit la constitution du corps en question.

II. — DÉRIVÉS DU MÉTHYL-ISOHEXYL-VINYLCARBINOL

Alcool méthyl-isoheptylallylique :

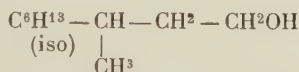


Cet alcool est obtenu selon la technique générale indiquée, p. 47. Régénéré de son phthalate acide c'est un liquide possédant une odeur rappelant celle du géraniol; son point d'ébullition est situé à 110° sous 12 mm. Le rendement est de 20 o/o de la théorie.

L'allophanate n'a pu être fait à cause de la petite quantité de produit dont nous disposons. La constitution de cet alcool résulte des faits qui seront exposés plus loin (p. 56).

(1) Cet éther n'a pas encore été décrit, mais l'acide est connu (ALBITZKI, *J. pr.* (2), t. XXX, p. 209).

(2) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. XXXI (1904), p. 1207.

Alcool saturé correspondant :

Il prend naissance par l'action de l'hydrogène en présence du noir de platine sur l'alcool allylique disubstitué ci-dessus. Après tous traitements effectués comme il a été indiqué précédemment (voir p. 33) nous avons ainsi obtenu un composé saturé bouillant à 107°-108° sous 13 mm. donnant un *allophanate* se déposant, du pétrole 60°-80° additionné d'un peu d'alcool, en fines aiguilles fondant à 117°.

Analyse de l'allophanate :

Pour C et H : Substance : 0 g. 2220 ; H²O : 0 g. 1915 ; CO² : 0 g. 4803.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ³ N ²
C	59,0	59,0
H	9,58	9,8

Le même alcool saturé, chauffé à 140° avec de l'acide pyruvique fraîchement distillé, donne un *pyruvate* bouillant vers 140°-145° sur 12 mm. lequel, sous l'action de la semicarbazide, fournit une *semicarbazone* cristallisant dans le pétrole ou dans l'alcool méthylique en fines paillettes fondant instantanément à 118° après séchage à l'étuve. Si on chauffe l'entement, elle ne fond qu'à 121°.

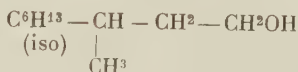
Analyse de la semicarbazone du pyruvate :

Pour C et H : substance : 0 g. 2310 ; H²O : 0 g. 1976 ; CO² : 0 g. 4990.

Pour N : substance : 0 g. 1263. Volume lu sur l'eau à 23° : 16 cm³ sous 752,9 à 22°5.

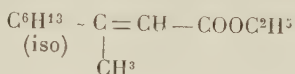
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁷ O ³ N ³
C	58,92	58,9
H	9,50	9,5
N	14,48	14,7

Si la constitution que nous attribuons à l'alcool non saturé dont il a été question plus haut est bien celle de l'alcool méthyl-isohexylallylique, l'alcool saturé correspondant doit être, comme nous le présumons ci-dessus, l'alcool méthyl-isohexylpropylique ou tétrahydrogéraniol.



Or, ce dernier a déjà été obtenu par Willstätter et Mayer ⁽¹⁾ dans l'hydrogénation du géraniol au moyen de l'hydrogène et du noir de platine. Ces auteurs le donnent comme bouillant à 98° sous 7 mm. 5 ce qui correspond au point que nous avons observé.

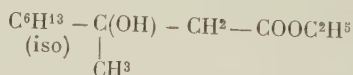
D'autre part, le même alcool a également été décrit par Bouveault et Blanc ⁽²⁾ qui l'obtinrent en réduisant par le Na et l'alcool le méthylisohexylacrylate d'éthyle



Ils le donnent comme bouillant à 118° sous 15 mm. et fournissant une *semicarbazone de pyruvate* fondant à 124°.

Ces dernières données n'étant pas tout à fait d'accord avec les nôtres, nous avons répété l'expérience de Bouveault et Blanc.

Par condensation du bromacétate d'éthyle avec de la méthylheptanone en présence de Mg, nous avons obtenu l'éther hydroxylé

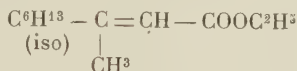


bouillant à 127°-130° sous 12 mm. qui, chauffé à l'ébullition avec 2 fois et demi son poids d'une solution acétique de

⁽¹⁾ WILLSTÄTTER et MAYER, *Ber.* 1908, t. XLI, p. 1479.

⁽²⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. XXXI, p. 1209 (1904).

ZnCl² à 10 o/o nous a fourni, avec un rendement d'environ 50 o/o, le *méthylisohexylacrylate d'éthyle*



bouillant à 111°-114° sous 12 mm.

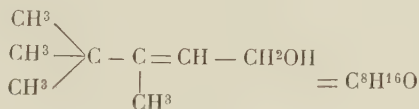
En soumettant alors cet éther acrylique disubstitué à l'action du Na en présence d'alcool absolu, nous avons finalement obtenu un alcool méthylisohexylpropylique bouillant à 107°-108° sous 13 mm. dont nous avons fait l'allophanate et la semicarbazone du pyruvate.

Ces derniers dérivés sont absolument identiques, par leurs propriétés et par leurs constantes physiques, à ceux que nous avons obtenus à partir de l'alcool primaire provenant lui-même initialement des composés acétyléniques.

Il ne saurait donc subsister le moindre doute sur la constitution de ce dernier.

III. — DÉRIVÉS DU MÉTHYL-TERT. BUTYL-VINYLCARBINOL

Alcool méthyl-tert. butylallylique

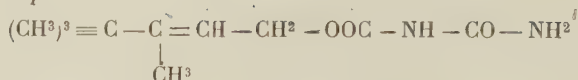


Cet alcool est obtenu avec un rendement de 50 o/o par transposition de son isomère tertiaire au moyen de l'acide acétique cristallisable bouillant. Régénéré de son phtalate acide, il bout à 84° sous 12 mm.

Analyse :

Pour C et H : Substance : 0 g. 2331 ; H²O : 0 g. 2650 ; CO² : 0 g. 6354.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C	74,35	75,0 o/o
H	12,6	12,5 »

Allophanate

Préparé comme dans les cas précédents (voir p. 21), cet allophanate est insoluble dans le pétrole, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans le benzène à chaud. Cristallisé dans de l'alcool absolu, de chaud à froid, il se dépose en belles aiguilles fondant à 177° (180°-181° corr.).

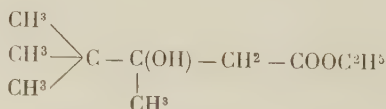
Analyse :

Pour C et H : substance : 0 g. 2432 ; H₂O : 0 g. 1800 ; CO₂ : 0 g. 4967.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ³ N ²
C	56,33	56,1 o/o
H	8,3	8,4 »

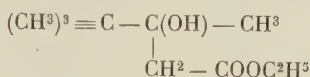
Alcool saturé correspondant :

Disposant de peu de matière nous n'avons pas jugé à propos d'hydrogéner une certaine quantité d'alcool méthyl-tert. butyl-allylique pour le transformer en alcool saturé correspondant car, entre temps, nous avons été amenés à constater les faits suivants qui enlevaient la plus grande partie de l'intérêt que présentait cette transformation au point de vue de l'établissement de la constitution du corps considéré.

β-Tert. butyl-β-hydroxybutyrate d'éthyle

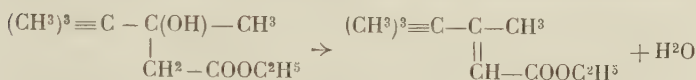
On obtient cet éther en faisant tomber goutte à goutte le mélange de 50 g. de pinacoline et de 84 g. de bromacétate d'éthyle dissous dans 150 g. d'éther anhydre sur 12 g. de Mg immergé dans un peu d'éther sec. La réaction, amorcée avec un grain d'iode, se poursuit très régulièrement. On chauffe au bain-marie pendant une demi-heure à la fin de l'opération. Le produit est ensuite décomposé selon le traitement

habituel. On obtient ainsi 65 g. (soit un rendement de 69 o/o) de β -tert. butyl- β -hydroxybutyrate d'éthyle

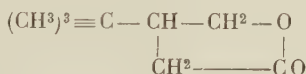


bouillant à 96°-99° sous 10 mm., éther qui n'a pas encore été décrit.

Dans l'espoir d'arriver par déshydratation au méthyl-tert. butylacrylate d'éthyle correspondant conformément au schéma



nous avons chauffé l'hydroxyéther précédent avec de l'acide formique cristallisable. Mais, au lieu du corps désiré, nous avons été surpris d'obtenir finalement, après séparation et rectification, un produit parfaitement cristallisé bouillant à 110° sous 14 mm., à 225° à la pression ordinaire sans aucune altération et fondant à 97°-98° après cristallisation dans un mélange de C^6H^6 et d'alcool d'où il se dépose en superbes tablettes. Ce corps n'est autre chose que la lactone

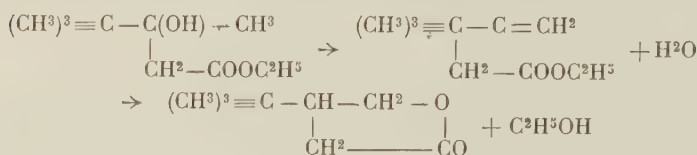


dont la constitution a déjà été établie par Petschnikow ⁽¹⁾ et sur laquelle nous reviendrons plus tard (voir p. 65), car nous avons également reproduit ce composé d'une autre manière. Sa formation peut être interprétée, soit par déshydratation sur le groupe CH^3 et lactonisation subséquente, soit par déshydratation sur le groupe CH^2 suivie d'une migration de la double liaison et de la lactonisation du reste de la molécule, fait conforme aux observations de Blaise et Luttringer ⁽²⁾ dans des cas analogues. La transformation

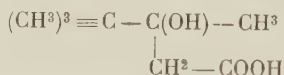
(1) PETSCHNIKOW, *Centralblatt*, 1901, I, p. 668.

(2) BLAISE et LUTTRINGER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. XXXI (1904), p. 959; t. XXXIII (1905), p. 817.

suivant la première hypothèse peut être représentée par le schéma suivant :

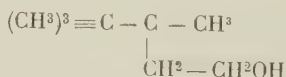


La lactone ainsi obtenue est le produit qui prend naissance presque exclusivement dans toute tentative de déshydratation du β -tert. butyl. β -hydroxybutyrate d'éthyle, aussi bien sous l'action de P^2O^5 en milieu benzénique ⁽¹⁾ ou du ZnCl^2 en milieu acétique bouillant que sous l'action de l'acide formique anhydre. C'est également elle qui se forme quand on veut distiller l'acide β -tertiaire butyl- β -hydroxybutyrique



résultant de la saponification de l'éther éthylique correspondant, acide que nous avons constaté fondre instantanément à 77° sur le bain de Hg après cristallisation de chaud à froid dans le pétrole (60° - 80°) ⁽²⁾.

Cette extrême facilité de formation de la lactone en question ne nous ayant pas permis d'obtenir le méthyl-tert. butylacrylate d'éthyle que nous désirions, nous n'avons pu arriver ainsi à l'alcool primaire saturé



auquel nous aurait ensuite conduit la réduction de cet éther par le Na et l'alcool absolu.

⁽¹⁾ Procédé employé par Blaise et ses élèves dans des cas analogues, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII (1905), p. 635 et t. XXXV, p. 111.

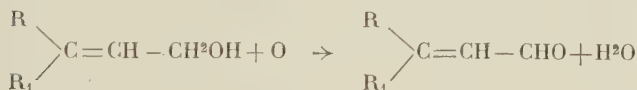
⁽²⁾ GNEDIN (*J. pr.* (2), t. LVII, p. 110) et TALANZEW (*C.*, 1901, I, p. 1069) ont déjà obtenu d'une autre manière le même acide hydroxylé et le décrivent comme fondant à 72° - 73° , ce qui est exact si on prend le point de fusion dans un tube capillaire au sein de l'acide sulfurique.

Ainsi nous échappait la possibilité de comparer cet alcool avec le composé saturé que nous aurait fourni l'hydrogénation de l'alcool méthyl-tert. butyl-allylique dont il a été question plus haut et nous avons dû nous contenter d'établir par voie d'oxydation la nature de la fonction alcoolique présente dans ce dernier alcool.

CHAPITRE III

Oxydation des alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques.

Nous avons déjà vu (p. 50) que lorsqu'on soumet un alcool dialcoylallylique à l'action de l'oxygène en présence de l'Ag comme catalyseur, selon le procédé de Moureu et Mignonac ⁽¹⁾, il se forme l'aldéhyde correspondant conformément au schéma :



Des résultats analogues sont obtenus dans de moins bonnes conditions quand on soumet un alcool $\beta\beta$ -dialcoylallylique quelconque à l'action du mélange chromo-sulfurique.

Pour effectuer cette oxydation, on opère de la manière suivante qui est celle qu'employa Semmler ⁽²⁾ pour transformer le géraniol en citral.

On ajoute en une seule fois 1/10 de molécule (15 g.) d'alcool éthylénique primaire régénéré du phtalate acide dans un mélange de 10 g. $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$ additionné de 12 g. 5 SO^4H^2 dans 100 g. d'eau et on agite vigoureusement en refroidissant sous un courant d'eau. La réaction est immédiate. Après une 1/2 ou 1 heure de contact, la masse est soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau. L'huile entraînée est agitée

(1) MOUREU et MIGNONAC, *loc. cit.*

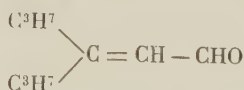
(2) SEMMLER, *Ber.* 1890, t. XXIII, p. 2965 et 1891, t. XXIV, p. 201.

avec une solution de bisulfite de Na concentré et l'aldéhyde formé passe à l'état de combinaison bisulfitique que l'on sépare, soit par dissolution dans l'eau, soit par filtration suivant le cas et qu'on décompose ensuite par l'ébullition avec de l'HCl étendu ou du carbonate de soude étendu pour en retirer l'aldéhyde en question.

L'oxydation provoque toujours la formation d'une notable quantité de cétones $R-CO-R'$ résultant d'une scission à l'endroit de la double liaison, point faible de la molécule. Dans le cas des alcools primaires où R et R' sont des radicaux autres que CH^3 , le traitement au bisulfite de Na concentré donne exclusivement la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde, aussi est-ce là un moyen très sûr de purification de ces corps. Il n'en est plus de même lorsque la cétone qui prend naissance à côté de l'aldéhyde est une méthylcétone ou cétone en $-CO-CH^3$ car celle-ci fournit, elle aussi, une combinaison bisulfitique. Heureusement cela ne gêne pas beaucoup le traitement ultérieur car l'aldéhyde et la cétone en $CO-CH^3$, régénérés de leurs combinaisons bisulfitiques par HCl dilué, présentent une telle différence de point d'ébullition qu'une simple rectification permet de les séparer à l'état sensiblement pur.

Produits préparés.

I. *Dipropylacroléine*



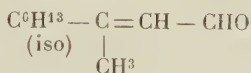
Ce corps, qui constitue le produit normal de l'oxydation de l'alcool dipropylallylique, est un liquide bouillant à 75°-76° sous 12 mm. après régénération de sa combinaison bisulfitique qui est assez soluble dans l'eau. Au contact de la semicarbazide en solution alcoolique acétique il donne instantanément une *semicarbazone* fondant à 171°-173° après

cristallisation dans l'alcool méthylique d'où elle se dépose en paillettes brillantes.

Dosage d'azote dans la semicarbazone : substance : 0 g. 1720 ; Vol. d'azote : 32 cm. 9 à 20° sous 750 mm.

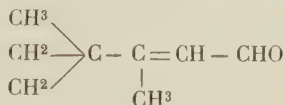
D'où N = 21,01 ; calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$: N = 21,3 o/o.

II. Méthyl-isohexylacroléine ou dihydrocitra



Obtenu selon la technique indiquée page 61 à partir de l'alcool méthylisohexylallylique, cet aldéhyde prend naissance à côté d'une quantité appréciable de méthyl-isohexylcétone résultant d'une scission de la molécule. Le traitement du produit d'oxydation brut par le bisulfite de Na fournit naturellement un mélange des dérivés bisulfitiques de l'aldéhyde et de la cétone en question. Mais, après décomposition de ces dérivés bisulfitiques, la rectification dans le vide permet de séparer la méthylisohexylcétone de l'aldéhyde formé. Ce dernier constitue un liquide à odeur agréable de citral bouillant vers 100° sous 12 mm. La petite quantité de matière distillée ne nous permet pas de préciser davantage ce point d'ébullition. Sa *semicarbazone* cristallisée dans un mélange de pétrole et d'alcool fond à 164°.

III. — MÉTHYL-TERT. BUTYLACROLÉINE



Cet aldéhyde a été obtenu de deux manières différentes, d'abord selon les indications données page 61 par action du mélange chromo-sulfurique sur l'alcool méthyl-tert. butylallylique et ensuite par oxydation du même alcool au moyen de l'air ou de l'O en présence d'argent suivant la méthode catalytique de Moureu et Mignonac⁽¹⁾. (Voir p. 50).

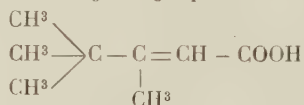
(1) MOUREU et MIGNONAC, *loc. cit.*

L'aldéhyde, de l'une ou de l'autre provenance, purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite est absolument le même; c'est un liquide mobile, incolore, bouillant à 75°-78° sous 15 mm. Sa *semicarbazone*, cristallisé dans l'alcool pur, fond à 204°-205°. Elle est insoluble dans le pétrole et peu soluble dans le C⁶H⁶ même à chaud.

Analyse de la semicarbazone : Pour C et H : Substance : 0 g. 2581; H²O : 0 g. 2142; CO² : 0 g. 5619.

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁷ O ³
C	59,3	59,0 o/o
H	9,22	9,3 »

Acide méthyl-tert. butylacrylique :



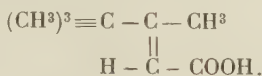
Quand on abandonne à l'air libre l'aldéhyde décrit ci-dessus, ce dernier corps se transforme peu à peu en une matière solide décomposant les carbonates alcalins avec dégagement de CO², peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, etc., et qui, reprise par le pétrole léger, se dépose en fines aiguilles fondant à 85°-86°. Ces aiguilles sont constituées par de l'acide méthyl-tert. butylacrylique provenant de l'oxydation spontanée de l'aldéhyde correspondant. Le même résultat est atteint beaucoup plus rapidement quand on oxyde le même aldéhyde au moyen de l'oxyde d'argent humide ⁽¹⁾ ou bien quand on le fait bouillir avec une solution de ferri-cyanure de potassium en milieu alcalin.

Analyse de l'acide en question : Pour C et H : substance : 0 g. 2543; H²O : 0 g. 2293; CO² : 0 g. 6317.

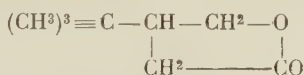
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ²
C	67,76	67,60 o/o
H	10,02	9,85 »

(1) DÉLÉPINE et BONNET, *Bull. Soc. chim.* (4), (1909), t. V, p. 879-883.

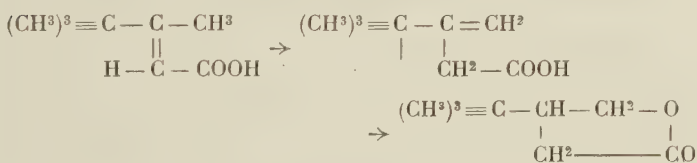
Les eaux-mères dont nous avons retiré l'acide analysé ci-dessus nous ont fourni successivement deux dépôts fondant identiquement au même point, ce qui indique qu'on a affaire à un corps unique représentable par la formule :



Cet acide fondant à 85°-86°, chauffé au bain-marie pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique à 80 o/o, se transforme en une lactone fondant à 97°-98° absolument identique à celle qui prend naissance quand on essaie de déshydrater l'éther β hydroxylé résultant de la condensation de la pinacoline sur le bromacétate d'éthyle en présence de Mg (voir p. 59), lactone déjà décrite par Petschnikow ⁽¹⁾ dans d'autres circonstances et qui possède la formule :



Sa formation s'explique aisément par migration de la double liaison ⁽²⁾ et cyclisation subséquente suivant le schéma :



CHAPITRE IV

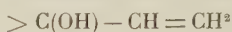
Oxydation des dialcoylvinylcarbinols

Nous avons vu précédemment (voir p. 3) que l'oxydation chromo-sulfurique du linalol, alcool tertiaire, donne deux aldéhydes stéréo-isomères les citrals *a* et *b* (ou géraniol et néral) de même condensation en carbone que l'alcool tertiaire

⁽¹⁾ PETSCHNIKOW, *loc. cit.*

⁽²⁾ BLAISE et LUTTRINGER, *loc. cit.*

initial. On pouvait se demander si cette formation d'aldéhyde, tout à fait anormale à partir d'un alcool tertiaire, ne constituait pas, elle aussi, une propriété générale des alcools éthylniques tertiaires possédant le groupement terminal



comme c'est le cas des dialcoylvinylcarbinols que nous avons décrits précédemment.

L'expérience a pleinement vérifié l'exactitude de cette induction.

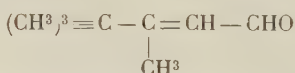
Le mode opératoire que nous avons suivi consiste à soumettre les dialcoylvinylcarbinols en question à l'action du mélange chromo-sulfurique dans les conditions indiquées par Semmler ⁽¹⁾ pour l'oxydation du linalol.

Dès que l'oxydation est terminée, on suit exactement le même traitement que celui décrit pour l'oxydation des alcools dialcoylallyliques primaires (p. 61).

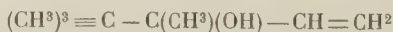
Produits obtenus

I. — DÉRIVÉS DU MÉTHYL-TERT. BUTYL-VINYLCARBINOL

Méthyl-tert. butylacroléine :



Cet aldéhyde est obtenu avec un rendement de 50 o/o quand on oxyde le méthyltert. butylvinylcarbinol



par le mélange chromosulfurique. Il est identique à celui que nous avons déjà signalé comme constituant le produit normal de l'oxydation de l'alcool méthyltert. butylallylique



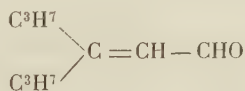
soit par le mélange chromosulfurique soit par voie catalyti-

(¹) SEMMLER, *loc. cit.*

que au moyen de l'O ou de l'air en présence d'Ag (Méthode de Moureu et Mignonac) ⁽¹⁾ (voir p. 50). Les propriétés physiques et chimiques des aldéhydes, de l'une et de l'autre provenance sont absolument les mêmes, de même que celles de leurs *semicarbazones* qui fondent l'une et l'autre à 204°-205°, même quand on les mélange. Nous ferons remarquer d'autre part que cette semicarbazone fondant à 204°-205° persiste jusque dans les dernières eaux-mères ce qui indique qu'on a affaire à un aldéhyde unique et non à un mélange des deux stéréoisomères prévus par la théorie et comparables au géraniol et au néral (Voir page précédente et p. 3). Enfin, même en présence d'un large excès de semicarbazide libre, nous n'avons pas constaté la formation de semicarbazosemicarbazone.

II. — DÉRIVÉS DU DIPROPYL-VINYLCARBINOL

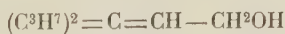
Dipropylacroléine :



Cet aldéhyde se produit, avec un rendement de 15 o/o de la théorie, par action du mélange chromosulfurique sur le dipropylvinylcarbinol



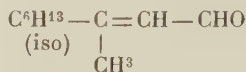
Il est en tous points identique au corps que nous avons obtenu par l'oxydation chromosulfurique de l'alcool dipropylallylique :



(voir p. 62). Sa *semicarbazone* fond à 171°-172° comme celle que nous avons décrite (p. 62).

⁽¹⁾ MOUREU et MIGNONAC, *loc. cit.*

III. — DÉRIVÉS DU MÉTHYL-ISOHEXYL-VINYLCARBINOL

Méthyl-isohehexylacroléine :

On obtient cet aldéhyde avec un rendement de 7 o/o de la théorie par action du mélange chromosulfurique sur l'alcool éthylénique tertiaire correspondant.



Le rendement peu satisfaisant est dû à ce que l'oxydation provoque une scission de la molécule en méthylisohehexylcétone et produits acides.

L'aldéhyde en question est identique au dihydrocitréal décrit page 63, sa semicarbazone présente également un point de fusion identique à celui de la semicarbazone de ce dernier.

En résumé, d'après ce qui précède, on voit que l'oxydation chromosulfurique des dialcoylvinylcarbinols donne naissance à des aldéhydes de même condensation en C et que c'est là une des propriétés générales curieuses de ce genre d'alcools. Ce phénomène est donc en tous points identiques à celui constaté depuis longtemps avec le linalol.

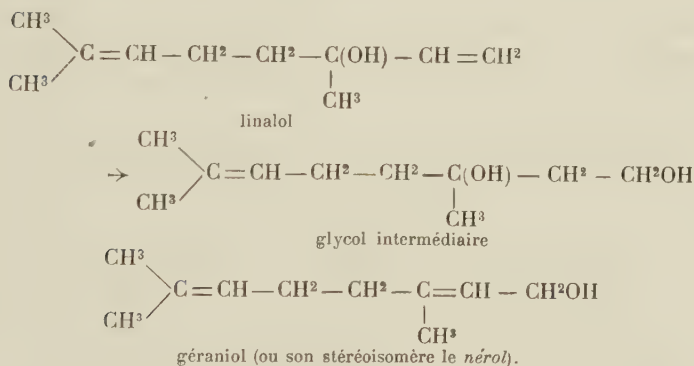
Il résulte de ces faits que l'obtention d'aldéhydes de même condensation en C par l'oxydation des alcools au moyen du mélange chromosulfurique n'implique pas l'existence d'une fonction primaire dans la molécule ⁽¹⁾. Il faut donc se garder de tirer des conclusions à la hâte dans ce sens. Seule, l'obtention d'un aldéhyde de même teneur en C *par oxydation catalytique* — opération qui n'entraîne pas de transposition

⁽¹⁾ Il convient d'ailleurs de rappeler que l'oxydation chronique de l'alcool butylique *tertiaire* donne un peu d'acide isobutyrique. (BOURLEOFF, *Bull. Soc. chim.* (1872), t. XVII, p. 215).

moléculaire — peut être invoquée comme constituant une preuve de l'existence d'une fonction alcoolique primaire dans une molécule.

Essais effectués pour saisir le mécanisme de la transposition.

Le mécanisme de la transposition du linalol en géraniol est expliqué théoriquement par Tiemann ⁽¹⁾ par la formation d'un glycol intermédiaire, peu stable. Selon cet auteur le phénomène se passe comme s'il se produisait d'abord une hydratation du linalol suivie aussitôt d'une déshydratation, ce qu'on peut représenter par le schéma :



Mais, ce glycol transitoire hypothétique n'a jamais été isolé. Nous avons essayé d'obtenir un composé intermédiaire de ce genre avec les dialcoylvinylcarbinols dont nous disposions; nos expériences n'ont pas abouti au résultat désiré.

Entre autres tentatives, nous avons saturé à reflux et à 0° nos divers dialcoylvinylcarbinols par un courant de gaz HCl ou HBr parfaitement secs jusqu'à ce que le poids du produit indiquât l'absorption de deux molécules d'acide halogéné.

A la fin de l'opération, le liquide se sépare généralement en deux couches, dont une très brune. On décante, lave à l'eau,

(1) TIEMANN, *Ber.* 1892, t. XXV, p. 1183; et 1893 t. XXVI, p. 2711.

neutralise avec une solution de CO^3NaH , relave à l'eau et chauffe ensuite directement le produit avec une solution acétique d'acétate de Na fondu. Nous avons opéré de cette manière car, suivant une remarque faite antérieurement (voir p. 45) les dérivés halogénés ainsi obtenus dégagent continuellement des acides halogénés lorsqu'on veut les distiller même dans le vide.

Lorsque l'action de l'acétate de Na fondu est terminée, ce qui a lieu après une ou deux heures de chauffage au bain-marie suivie d'une demi-heure de chauffage au bain d'huile à 120° - 140° , on verse le produit dans de l'eau, extrait à l'éther, chasse le dissolvant et saponifie directement le résidu présumé « diacétate » par de la KOH méthylalcoolique à 20 o/o et à la température du bain-marie pendant trois à quatre heures.

Après tous traitements habituels, la rectification montre que la majeure partie du produit est constituée par du carbure et qu'une très petite quantité de corps passe au point d'ébullition de l'alcool éthylénique primaire ; mais il ne s'est rien formé comme produit distillant nettement à des températures supérieures.

Il semble donc que le problème de l'isomérisation ne puisse pas être résolu de cette manière et que le glycol intermédiaire invoqué par Tiemann ne représente peut-être pas le produit de transition.

Essai de transformation inverse c'est-à-dire de retour de la fonction alcoolique primaire à la fonction alcoolique tertiaire.

Il est bien établi que dans diverses conditions le linalol (alcool tertiaire) s'isomérise très aisément en géraniol et nérol (alcools primaires). Un autre fait tout aussi important est que le géraniol peut régénérer le linalol par simple chauffage avec de l'eau à l'autoclave à 200° tandis qu'au-des-

sus de cette température il se forme des hydrocarbures et des composés de polymérisation ⁽¹⁾.

D'autre part, Tiemann ⁽²⁾ a obtenu le même résultat en traitant le chlorure de géranyle par de la potasse alcoolique. Enfin, Stéphan ⁽³⁾ a réalisé le même phénomène par action d'un simple courant de vapeur d'eau sur une solution faiblement alcaline de phtalate acide de géranyle.

Nos observations ont porté sur les résultats que peuvent fournir l'action de l'eau surchauffée sur les alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques ou celle de la vapeur d'eau sur leurs phtalates acides.

1. — ACTION DE L'EAU SURCHAUFFÉE

L'alcool primaire éthylnique, régénéré de son phtalate acide et par suite parfaitement pur, additionné de 20 fois son poids d'eau fut chauffé pendant 30 heures à l'autoclave à 180°-200°. Après refroidissement et séparation de la couche aqueuse on retrouve intégralement le produit initial inaltéré.

2. — ACTION D'UN COURANT DE VAPEUR D'EAU SUR LES PHTALATES ACIDES DES ALCOOKS ÉTHYLÉNIQUES PRIMAIRES

Les phtalates acides des alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques en solution très légèrement alcalinisée par du CO^3NaH , furent soumis à l'action d'un simple courant de vapeur d'eau. Dans le ballon récepteur se rassembla une huile qui, rectifiée, bout exactement au point de l'alcool primaire initial.

Des deux essais précédents il semble résulter que, si l'isomérisation de la fonction tertiaire en fonction primaire est relativement aisée, la transposition inverse n'est plus accessible, du moins elle ne s'est pas réalisée dans nos expériences.

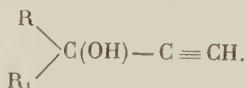
⁽¹⁾ *Berichte von Schimmel et Co* (avril 1898, t. XXIX.

⁽²⁾ TIEMANN, *loc. cit.*

⁽³⁾ STÉPHAN, *Journ. f. prakt. Ch.*, II, t. LX, p. 244 (1899).

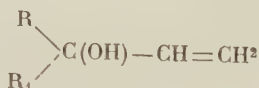
CONCLUSIONS

I. — Nous avons modifié le mode opératoire employé par nos devanciers pour condenser les cétones avec l'acétylène de manière à obtenir les dialcoyléthynylcarbinols



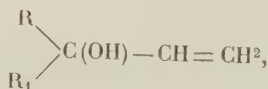
Par suite des perfectionnements apportés, nous avons pu généraliser la réaction et augmenter non seulement le rendement (qui atteint souvent 75 à 80 o/o de la théorie) mais aussi la rapidité de l'opération. On peut en effet, avec un simple appareil de laboratoire et en une seule journée, obtenir une quantité appréciable de dialcoyléthynylcarbinol en partant d'une cétone donnée.

II. — Nous avons appliqué les méthodes courantes d'hydrogénation catalytique aux alcools acétyléniques et nous avons réussi à obtenir les alcools éthyléniques correspondants ou dialcoylvinylcarbinols

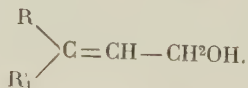


avec de bons rendements, en utilisant comme catalyseur le nickel réduit beaucoup moins onéreux que le platine.

III. — Nous avons constaté que tous les dialcoylvinylcarbinols



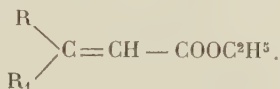
sous l'influence des agents acides en général et de l'acide acétique cristallisable bouillant en particulier; sont aisément isomérisables en alcools $\beta\beta$ -dialcoylallyliques primaires



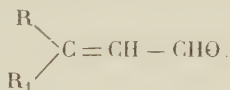
La fonction alcoolique primaire de ces derniers composés ne peut pas être mise en doute.

Nous avons établi sa nature :

1° Soit par voie d'hydrogénation, procédé qui nous a conduit à des alcools saturés identiques, par leurs propriétés et par celles de leurs dérivés, aux alcools indubitablement primaires que fournit la réduction par le Na et l'alcool absolu des éthers dialcoylacryliques correspondants

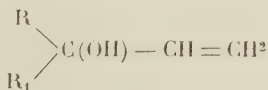


2° Soit par voie d'oxydation catalytique au moyen de l'oxygène et de l'Ag selon les indications de Moureu et Mignonnac, ce qui nous a conduit aux aldéhydes éthyléniques correspondants ou dialcoylacroléines

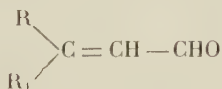


Ce procédé d'oxydation ne pouvant donner lieu à aucune transposition permet seul d'affirmer avec certitude que la fonction alcoolique existante était réellement une fonction primaire.

IV. — Nous avons enfin constaté tous les dialcoylvinylcarbinols

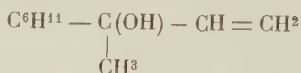


bien qu'étant des alcools *tertiaires* fournissent, par l'action du mélange chromosulfurique, ces mêmes aldéhydes ou dialcoylacroléines



qui constituent les produits normaux de l'oxydation des alcools *primaires* correspondants.

V. — Les différents résultats auxquels il est fait allusion dans les alinéas III et IV montrent qu'il s'agit là de phénomènes absolument identiques à ceux que fournit le linalol



qui est lui-même un alcool vinylé (en l'espèce le méthyl-isohexénylvinylcarbinol) et que par suite ils doivent être attribués au groupement spécial terminal



qui existe dans ce genre d'alcools.

Si, jusqu'à présent on ne les avait constatés que sur le linalol, cela tient à ce que jusqu'à maintenant cet alcool était l'unique représentant de cette série sur lequel on ait effectué des essais de ce genre.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'isotopie

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen,

E. DEPÉRET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur,

J. CAVALIER.

Les Membres du Jury,

V. GRIGNARD, R. LOCQUIN,

G. THOVERT.

